Paris 28 Juin 1893

Monsieur le Directeur

J'ai l'honneur de vous remettre ci-joint un exemplaire de mon travail sur : "Les fluorures organiques de la série Grasse", pour lequel je sollicite le prix Gobley. (1893)

Veuillez agréer Monsieur le Directeur, l'assurance de mon profond respect

J Meslans

4 rue Claude Bernard - Paris

Prix Gobley 1893 (5)

Prix Gobley

A

Monsieur Henri MOISSAN,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Témoignage de profonde reconnaissance.

M. MESLANS.



M. Maurice MESLANS.

RECHERCHES

SUR QUELQUES

FLUORURES ORGANIQUES

DE LA SÉRIE GRASSE.

HISTORIQUE.

Les premières recherches sur les composés organiques fluorés datent de la fin du siècle dernier.

En 1782, Scheele essaya de préparer l'éther fluorhydrique en faisant réagir le gaz fluorique sur l'esprit-de-vin; mais il n'obtint ainsi qu'une petite quantité d'éther ordinaire. Le gaz fluorique, préparé dans le verre, renfermait, comme Wenzel le montra l'année suivante, une grande quantité de fluorure de silicium.

Depuis, de nombreuses expériences ont été entreprises dans le but d'obtenir les fluorures organiques. Pour la série grasse, on peut les diviser en trois classes :

1° Action de l'acide fluorhydrique sur les alcools et les carbures;

2° Action des fluorures de bore et de silicium sur divers composés organiques;

3° Double décomposition entre les éthers et les fluorures métalliques.

1° Après Scheele, Gehlen, Reinsch s'occupèrent de l'ac-

tion de l'acide fluorhydrique sur l'alcool, sans réussir à préparer l'éther fluorhydrique. M. Young, en faisant réagir sur l'amylène l'acide fluorhydrique gazeux, obtint un produit qu'il considéra comme un mélange de polymères de l'amylène et de fluorure d'amyle, sans réussir toutefois à isoler ce dernier composé à l'état de pureté.

2° La réaction des fluorures de bore et de silicium sur les carbures, les alcools, l'acétone, etc., a été étudiée par plusieurs savants; les composés auxquels ces expériences ont donné naissance renferment, en même temps que du fluor, du bore ou du silicium.

3° Parmi les fluorures métalliques, seuls le fluorure de potassium ou son fluorhydrate, et le fluorure d'argent, ont été utilisés jusqu'ici pour la préparation des éthers fluorhydriques.

Dumas et Peligot ([1]), dans leur beau travail sur l'alcool méthylique, ont les premiers obtenu l'éther méthylfluorhydrique par l'action du sulfate de méthylène sur le fluorure de potassium.

M. Fremy ([2]), dans ses importantes recherches sur les fluorures, a signalé la formation de l'éther fluorhydrique dans l'action du fluorhydrate de fluorure de potassium sur le sulfovinate de potasse.

M. Sydney Young ([3]) tenta l'emploi du fluorure d'argent pour la préparation des éthers fluorhydriques et fit agir ce corps sur l'iodure d'isobutyle à 160° en tube de verre scellé; il déclara n'avoir obtenu aucun corps fluoré organique dans cette réaction.

Cet insuccès est dû vraisemblablement à l'emploi qu'a pu faire M. Young de fluorure d'argent hydraté.

M. Moissan ([4]), en 1888, fit, le premier, servir le fluo-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXI, p. 193.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 5.
([3]) *Journal of the Chemical Society*, t. XXXIX, p. 489.
([4]) *Comptes rendus*, t. CVII, p. 260 et 992; *Annales de Chimie et de Physique*.

rure d'argent anhydre à la synthèse des éthers fluorhydriques, lorsqu'il prépara le fluorure d'éthyle par l'action de ce corps sur l'iodure correspondant. Dans la suite, il employa cette réaction à la préparation du fluorure de carbone, qu'il avait obtenu déjà par l'action directe du fluor sur le carbone.

MM. Moissan et Meslans (¹) ont préparé, peu de temps après, à l'aide de ce procédé, le fluorure de méthyle et le fluorure d'isobutyle, et cette réaction nous a permis de préparer plusieurs composés fluorés qui font partie de ce travail, les fluorures de propyle, d'isopropyle, d'allyle, et le fluoroforme (²).

M. Chabrié (³) l'a également utilisée dans le but d'obtenir les fluorures de carbone, les fluorures de méthylène, d'éthylène, et le fluoroforme. Il indiqua, pour ces préparations, l'emploi du tube de Bohême scellé et employa de préférence les composés chlorés.

Enfin M. Collie (⁴) a fait connaître un procédé de préparation du fluorure de méthyle qui consiste à décomposer par la chaleur le fluorure de tétraméthylammonium.

Lorsque nous avons commencé ce travail, les fluorures de méthyle et d'éthyle étaient seuls connus. Ces corps renferment l'un et l'autre le groupement fonctionnel, fluorure primaire. Il nous a paru intéressant de rechercher quelques nouveaux fluorures, possédant des fonctions analogues à celles des principaux composés chlorés, bromés, iodés de la série grasse.

Nous avons pensé que l'étude de ces nouveaux dérivés pourrait contribuer à faire connaître le rôle à peu près ignoré du fluor dans les composés du carbone.

(¹) *Comptes rendus*, t. CVII, p. 1155.
(²) *Ibid.*, t. CVIII, p. 352; t. CX, p. 717; t. CXI, p. 882.
(³) *Comptes rendus*, t. CX, p. 279 et 1202; t. CXI, p. 717 et 748; *Bull. Soc. ch.*, 3ᵉ série, t. III, p. 241 et 244; t. VII, p. 22.
(⁴) *Journal of the Chem. Society*, t. LIII, p. 624.

Ces recherches ont été effectuées à l'École de Pharmacie de Paris, au laboratoire de M. Moissan. Je prie mon cher maître de recevoir ici le témoignage de ma profonde gratitude.

GÉNÉRALITÉS.

Avant d'entrer dans l'étude détaillée des composés qui font l'objet de ce travail, je crois indispensable de décrire d'abord les méthodes que j'ai dû employer pour la détermination de la densité gazeuse ou du point de liquéfaction, et pour le dosage du carbone, de l'hydrogène et du fluor.

DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ DES GAZ (1).

La détermination de la densité des gaz est une des mesures les plus précieuses : elle permet, en effet, de caractériser un gaz, de s'assurer de sa pureté ou d'identifier deux corps gazeux provenant de réactions différentes. Elle contribue, autant que l'analyse, à fixer la formule des corps gazeux.

Dans l'étude des fluorures organiques, j'ai fait un fréquent emploi de cette mesure, et je me suis appliqué tout d'abord à rechercher un procédé rapide qui n'exigeât qu'un faible volume gazeux et qui me permît, la détermination effectuée, d'employer à d'autres expériences le gaz que j'y avais consacré (2).

Le procédé que j'ai employé consiste :

1° A peser un ballon plein d'air sec;

---

(1) Lorsque j'ai exécuté ces recherches, MM. Moissan et Gautier n'avaient pas encore fait connaître l'élégante méthode qu'ils ont récemment publiée et qui, basée sur un principe différent de la nôtre, permet d'opérer également avec un très petit volume gazeux.

(2) M. Berthelot a indiqué, pour la détermination de la densité gazeuse, une méthode extrêmement simple, qui n'entraîne qu'à une perte de gaz assez faible (un quart de litre environ), mais trop grande pour nous, vu les faibles rendements que nous obtenions au début de nos préparations.

2° A extraire au moyen de la trompe la plus grande partie de cet air et à déterminer par une nouvelle pesée le poids p de l'air qu'on a ainsi retiré;

3° A laisser pénétrer dans le ballon, à la place qu'occupait l'air, le gaz dont on veut connaître la densité, et à déterminer par une troisième pesée le poids de ce gaz p'.

Il est entré dans le ballon un volume de gaz égal au volume d'air qui en était sorti, et, si l'on s'est placé dans les mêmes conditions de température et de pression, la densité est donnée par le rapport

$$D = \frac{p'}{p}.$$

L'appareil dont je me suis servi pour me rapprocher le plus possible de ces conditions se compose de deux parties :

1° D'un ballon A de 100^{cc} ou 200^{cc}, muni d'un robinet de verre soudé, dont le tube externe est terminé par une portion renflée C;

2° D'une cloche de verre B de 500^{cc} environ de capacité, à la partie supérieure de laquelle est soudé un robinet à trois voies R.

La branche latérale T de ce robinet a 5^{cm} environ de longueur. La branche verticale est courte et se termine par une partie élargie C, dans laquelle vient se fixer, par un rodage à l'émeri, la portion renflée du col du ballon.

On commence par sécher le ballon avec soin.

La cloche est remplie sur la cuve à mercure.

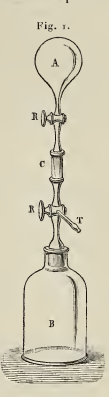
On y fait pénétrer le gaz dont on veut déterminer la densité, soit au moyen du robinet, soit en le traversant sous le mercure.

Pour effectuer la détermination, on réunit le ballon vide à un système de sécheurs et de flacons à potasse et on le remplit d'air sec et pur.

Sans interrompre sa communication avec ces appareils,

on le plonge, jusqu'au robinet, dans un grand vase qui contient 40^{lit} à 50^{lit} d'eau en équilibre de température avec l'atmosphère du laboratoire. Après dix minutes d'immer-

Fig. 1.



sion, on ferme le robinet du ballon qu'on essuie et qu'on pèse. (On lui fait équilibre au moyen d'un ballon de même volume et de même verre.)

Après avoir graissé le rodage du ballon, on le fixe sur la cloche et l'on ouvre le robinet R'.

Le robinet R est disposé comme l'indique la figure et met en communication le tube latéral T avec la partie supérieure de l'appareil. On réunit alors ce tube T à la trompe à mercure de M. Schlœsing. En quelques minutes,

on fait le vide à 2^{mm} ou 3^{mm} de mercure près et l'on ferme le robinet du ballon qu'on détache de l'appareil. On essuie avec soin le rodage pour enlever toute trace de graisse et l'on porte de nouveau le ballon sur la balance ([1]).

La différence de poids P est le poids du volume d'air qu'on a retiré du ballon. Celui-ci est fixé sur l'appareil. Sans ouvrir son robinet, on fait le vide de façon à purger d'air l'espace nuisible compris entre les deux robinets du ballon et de la cloche.

On tourne la clef du robinet de 90°, de façon à interrompre la communication de l'appareil avec la trompe et à réunir la partie supérieure avec la cloche. Il suffit dès lors d'ouvrir doucement le robinet R' pour faire passer dans le ballon le gaz que contient la cloche. On enfonce celle-ci dans la cuve et, avant de fermer le robinet du ballon, on y maintient par ce moyen un excès de pression d'environ 1^{cm} de mercure sur la pression atmosphérique. Les robinets sont fermés, on détache le ballon, dont on essuie le rodage. On le place de nouveau dans le grand bain d'eau, et on l'y laisse dix minutes. On rétablit alors, à l'intérieur, une pression égale à celle de l'atmosphère, en ouvrant le robinet pour laisser échapper le léger excès de gaz; après en avoir refermé aussitôt le robinet, on essuie le ballon et on le porte sur la balance. La différence de poids P' est le poids du volume de gaz qui est entré dans le ballon.

La densité est

$$D = \frac{P'}{P}.$$

La durée de la détermination est d'environ trente minutes.

Cette méthode présente plusieurs causes d'erreur. Je

([1]) Il est bon, à chaque pesée, d'essuyer le ballon tare en même temps que le ballon à densité.

me suis attaché à évaluer autant que possible l'importance de chacune de celles que j'ai reconnues.

La première tient au faible volume du gaz.

Avec l'acide carbonique et en opérant avec un ballon de 200^{cc} environ, une erreur de $\frac{1}{10}$ de milligramme dans la pesée ne porte que sur la quatrième décimale du chiffre de la densité. Avec le ballon de 100^{cc}, la même erreur atteint la troisième décimale, qu'elle fait varier d'une unité au plus.

La deuxième cause d'erreur tient aux conditions de température et de pression qui peuvent différer pour l'air et pour le gaz. Je me suis assuré que la température du bain d'eau demeurait parfaitement identique dans l'espace d'une heure, à la condition que la pièce dans laquelle on opère soit elle-même peu soumise à de grandes variations de température.

La pression atmosphérique varie toujours un peu. Mais, dans l'intervalle de trente minutes qui sépare les deux pesées extrêmes, cette variation est très faible. Dans la généralité des cas, elle est inférieure à un quart de millimètre, et l'erreur qu'elle entraîne n'est alors que de $\frac{1}{2000}$ au maximum.

Lorsqu'on ouvre le robinet du ballon afin de chasser l'excès de gaz qui s'y trouve enfermé, il sort, au lieu de gaz pur, un mélange de gaz et d'air. Même en ne faisant le vide qu'à 5^{mm} de mercure près, l'erreur qui résulte de ce fait est entièrement négligeable. Il sort, en effet, $\frac{1}{10000}$ d'air au lieu de gaz, soit, pour le ballon de 200^{cc}, $\frac{1}{50}$ de centimètre cube. On peut donc s'en tenir au vide que produit la trompe à eau, en ayant soin d'interposer un système de tubes sécheurs entre la trompe et l'appareil.

Trois ballons de différents volumes peuvent être rodés sur la même cloche et permettent, suivant les cas, d'opérer sur un poids de gaz plus ou moins grand. Après la dé-

termination, le gaz est extrait du ballon et recueilli au moyen de la trompe à mercure. Le ballon est lavé à l'air sec deux ou trois fois.

Dans le cas d'un gaz mélangé d'air, la densité d du gaz pur est déduite de la densité D, obtenue avec le mélange, par la formule suivante, $\frac{1}{n}$ étant la proportion d'air :

$$d = \frac{nD - 1}{n - 1}.$$

Voici, pour quelques gaz connus, préparés avec beaucoup de soin, les densités déterminées avec la méthode que je viens d'indiquer. J'ai opéré avec des ballons de 200^{cc}, 100^{cc} et 50^{cc} :

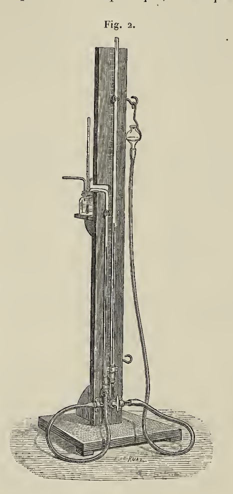
Gaz.	Volume approximatif du ballon.	$\frac{P'}{P}$.	Trouvé. Densité.	Nombres trouvés par divers observateurs.	
Acide carbonique...	200^{cc}	$\frac{0,4224}{0,2768}$	= 1,5260	1,524 1,529	Dulong, Berzélius Regnault
» ...	100	$\frac{0,1843}{0,1208}$	= 1,525	1,5196 1,525	Biot, Arago Densité théor.
Azote..............	200	$\frac{0,2756}{0,2841}$	= 0,970	0,9714 0,97203	Regnault Leduc
Hydrogène.........	200	$\frac{0,0199}{0,2820}$	= 0,0705	0,0692 0,06948	Regnault Leduc
Gaz ammoniac......	200	$\frac{0,1623}{0,2728}$	= 0,5949	0,597 0,596	Biot, Arago Regnault
Acide chlorhydrique.	200	$\frac{0,3614}{0,2851}$	= 1,2676	1,278 1,2472	Biot, Arago Regnault
» .	50	$\frac{0,0879}{0,0694}$	= 1,266	1,265	Densité théor.

DÉTERMINATION DU POINT DE LIQUÉFACTION.

Parmi les fluorures organiques gazeux, quelques-uns s'obtiennent péniblement en quantité un peu notable. J'ai

eu recours, pour la détermination du point de liquéfaction sous la pression atmosphérique, à la disposition sui-

Fig. 2.



vante, qui ne s'applique qu'aux gaz facilement liquéfiables, tels que les fluorures de propyle, d'isopropyle, d'allyle, d'acétyle, et n'exige que peu de gaz.

On ferme au chalumeau l'extrémité d'un tube à gaz de

1^m environ de longueur, et l'on y souffle une boule mince d'un diamètre peu supérieur à celui du tube. On courbe ensuite ce tube à 10^{cm} de l'extrémité, en rabattant la partie supérieure de façon à la rendre parallèle au tube même. Cette portion de l'appareil rappelle celui dont Gay-Lussac a fait usage pour la détermination des tensions maxima de la vapeur d'eau au-dessous de $0°$. Son fonctionnement est basé sur le même principe : le principe de la paroi froide.

On remplit ce tube de mercure et, après l'avoir retourné sur la cuve à mercure, on y introduit le gaz à étudier (il est nécessaire de laver une première fois le tube avec quelques centimètres cubes du gaz). On plonge la petite branche dans un bain dont la température doit être inférieure au point de liquéfaction du gaz. Un mélange d'éther et de chlorure de méthyle permet d'obtenir de suite la température que l'on désire, en variant les proportions des deux liquides. On peut, par le même moyen, faire varier dans un sens ou dans l'autre la température du bain.

Lorsqu'une portion suffisante de gaz s'est liquéfiée ([1]) dans la petite boule, on enfonce de 20^{cm} à 30^{cm} le tube dans la cuve. Le mercure occupe dans le tube un niveau supérieur à celui de la cuve.

On laisse le bain s'échauffer lentement, et l'on note sa température au moment précis où ces deux niveaux sont sur le même plan dans le tube et sur la cuve : c'est le point d'ébullition du gaz sous la pression atmosphérique.

Cet appareil, légèrement modifié, m'a permis d'étudier la liquéfaction des mêmes gaz à la température ordinaire et sous l'action de faibles compressions.

Le tube est mastiqué, à sa partie ouverte, dans une petite armature en fer creux munie d'un pas de vis inté-

---

([1]) On peut, en faisant passer dans le tube une nouvelle charge de gaz, avoir une quantité de liquide plus forte, ce qui facilite les mesures.

rieur. Cette sorte d'écrou peut recevoir la portion taraudée d'un tube de fer de quelques centimètres de longueur. Le joint entre ces deux pièces métalliques est assuré par une rondelle de cuir. Un robinet à trois voies est réuni au moyen de tubes de caoutchouc à vide : d'une part, avec un tube vertical de 2^m à $2^m,50$ de hauteur; d'autre part, avec le petit tube de fer, et, par la troisième branche, à un long tube de caoutchouc à vide, terminé par une ampoule de verre. L'appareil est fixé par une planchette verticale.

Le tube à liquéfaction, séparé de l'appareil, est rempli de gaz, comme précédemment, puis fixé sur le tube de fer, sous le mercure, après que l'appareil a été lui-même rempli de mercure au moyen de l'ampoule.

On fixe le tube à liquéfaction sur la planchette. Une graduation en millimètres est commune aux deux tubes, et permet d'apprécier la différence de niveau des deux colonnes.

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

J'ai dosé le carbone et l'hydrogène dans les composés organiques fluorés, en brûlant une quantité déterminée de matière au moyen de l'oxyde de cuivre, et en ayant soin, comme M. Moissan l'a conseillé pour l'analyse du fluorure d'éthyle, d'opérer dans un tube de cuivre, et d'additionner l'oxyde de cuivre d'une certaine quantité de litharge. Au lieu d'opérer sur un volume déterminé, j'ai préféré peser la quantité de gaz que je soumettais à l'analyse.

L'appareil dont je me suis servi est un ballon de verre, analogue au ballon à densité de Chancel. Les parois en sont seulement un peu plus résistantes, et sa forme est entièrement sphérique. Le robinet de ce ballon de pesée est terminé par une portion renflée, et celle-ci est rodée sur la même cloche que les ballons à densité dont j'ai parlé déjà. Pour prendre un certain poids de gaz à analy-

ser, on fixe le ballon sur la cloche et l'on y fait le vide, comme je l'ai indiqué déjà pour les ballons à densité. On ferme et l'on pèse ce récipient, en employant comme tare un ballon de même volume et de même verre. Après avoir replacé le ballon sur la cloche, et fait le vide dans l'espace nuisible, on le remplit de gaz comme précédemment. Une seconde pesée fournit immédiatement la quantité P du gaz qu'il renferme (1).

Ce gaz, déplacé par du mercure sec, est employé directement au dosage du carbone et de l'hydrogène.

L'appareil dont nous nous sommes servi pour cette combustion se compose d'un tube de cuivre de $1^{m},25$, chauffé sur une grille à analyses et rempli du mélange des oxydes de cuivre et de plomb. Un serpentin de plomb refroidit chaque extrémité du tube.

L'orifice postérieur est fermé à l'aide d'un bouchon de liège que traverse le tube d'un robinet de verre en relation avec un appareil à oxygène sec et pur. Le tube du robinet porte lui-même un tube latéral, auquel on fixe le robinet du ballon plein de gaz. Le tube de cuivre et son contenu sont oxydés par un courant prolongé d'oxygène. L'autre extrémité du tube de cuivre, fermée par un bouchon de liège sec, porte, comme dans les analyses habituelles de carbone et d'hydrogène, un tube à ponce sulfurique, suivi du système des tubes à potasse et d'un tube témoin. Un régulateur à acide sulfurique, en relation avec la trompe à eau, permet de faire à la sortie du tube témoin une aspiration de 10^{mm} de mercure environ.

L'appareil étant ainsi monté, le robinet d'oxygène est fermé; on ouvre le robinet du ballon, on met son tube

---

(1) J'ai souvent réuni dans la même opération la détermination de la densité et l'analyse des gaz. Je déterminais au moyen de ce ballon la densité gazeuse, en opérant comme je l'ai précédemment indiqué, et c'est le poids même de gaz ainsi mis en expérience qui était utilisé pour le dosage du carbone et de l'hydrogène.

latéral en communication avec une fontaine à mercure sec, et, après avoir ouvert le canal latéral du ballon, on ouvre et règle le robinet de la fontaine à mercure, de telle sorte que dans le tube à potasse les bulles passent une à une. Le gaz ainsi déplacé par le mercure traverse lentement la colonne oxydante : le fluor forme avec le plomb un fluorure cristallin. Le carbone et l'hydrogène, transformés en acide carbonique et en eau, sont recueillis et pesés comme de coutume. Lorsque le ballon est plein de mercure, jusqu'au tube à oxygène, on arrête l'écoulement et l'on termine l'opération par un courant prolongé d'oxygène. On a soin, vers la fin, d'arrêter le courant d'eau dans le serpentin de plomb de sortie et de laisser ainsi le tube prendre, jusqu'au bouchon, une température voisine de 100°, afin de chasser, dans le tube à ponce, l'eau qui aurait pu se condenser dans la portion refroidie.

DOSAGE DU FLUOR (1).

Le dosage du fluor dans les éthers fluorhydriques nous a présenté quelque difficulté.

Nous avons tenté de doser le fluor en faisant passer les fluorures gazeux sur de la chaux vive, chauffée dans un tube de platine et en pesant le fluorure de calcium formé. Nous avons obtenu des résultats assez bons, mais irréguliers, une partie du gaz échappant facilement à la combustion si le courant n'est pas assez lent. Nous préférons employer la méthode suivante, plus sûre, selon nous, et plus rapide.

Les éthers fluorhydriques, tels que les fluorures de pro-

---

(1) La méthode si précise que M. Berthelot a fait connaître, pour l'analyse des gaz combustibles au moyen de la bombe, s'appliquerait mieux qu'aucune autre au dosage du fluor dans les fluorures organiques. Malheureusement nous ne disposions pas de cet appareil.

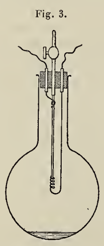
pyle, d'isopropyle, d'allyle, etc., sont combustibles. Ils brûlent en produisant un mélange d'acide carbonique, de vapeur d'eau et d'acide fluorhydrique, d'après l'équation

$$C^3H^7Fl + O^9 = 3CO^2 + 3H^2O + HFl.$$

Tout le fluor est transformé en acide fluorhydrique.

Nous avons utilisé cette réaction pour doser le fluor, soit en titrant, au moyen d'une solution alcaline, l'acide formé, soit en transformant cet acide en fluorure de calcium. Nous avons réussi à effectuer cette détermination au moyen de l'appareil suivant (*fig.* 3) :

Fig. 3.



Un ballon de verre de 500^{cc}, à parois un peu épaisses, est fermé à l'aide d'un bouchon de caoutchouc percé de trois orifices. L'un d'eux livre passage au tube d'un robinet de verre, dans lequel est mastiqué un tube de platine, qui descend jusqu'au centre du ballon. Les deux autres laissent passer deux tubes de verre dans lesquels sont mastiqués deux gros fils de platine qui les dépassent des deux bouts. A l'intérieur du ballon, l'un de ces fils s'en-

roule autour du tube de platine, l'autre descend parallèlement à lui et s'arrête à la même hauteur. Un fil de platine plus mince est enroulé autour du tube et les spires se continuent dans son prolongement, formant ainsi une sorte de tube à claire-voie. L'extrémité de ce fil est fixée sur le second conducteur.

Lorsqu'on réunit les extrémités extérieures des fils aux pôles d'une pile de quatre éléments Bunsen, la spirale rougit, à la sortie du tube de platine, sur une longueur de 1^{cm} environ.

On place dans le ballon 50^{cc} de liqueur titrée de potasse contenant environ 12^{gr} d'alcali par litre. On fait ensuite le vide dans le ballon en se servant de la trompe à eau. On mesure sur le mercure, dans une cloche à robinet, 350^{cc} d'oxygène environ, qu'on fait passer dans le ballon au moyen d'un tube de caoutchouc à vide.

On enferme alors dans la cloche un volume mesuré du gaz à étudier, environ 50^{cc}. Les deux conducteurs de platine sont réunis aux deux pôles de la pile et, lorsque la spirale est rouge, on ouvre le robinet de la cloche, puis lentement celui du ballon. Le gaz pénètre dans celui-ci, rencontre, à la sortie du tube de platine, la spirale incandescente et s'enflamme aussitôt. En tenant le ballon dans la main, le col presque horizontal, on lui donne un mouvement qui fait tourner le liquide à l'intérieur et lui fait mouiller continuellement les parois. L'acide fluorhydrique qui prend naissance est aussitôt absorbé. Lorsque le mercure a rempli la cloche, on en ferme un instant le robinet et, après avoir fait passer dans celle-ci une petite quantité d'air sous le mercure, on ouvre le robinet et l'on chasse, au moyen de cet air, le gaz contenu dans le tube de caoutchouc. Au bout de quelques instants, on interrompt le courant, on laisse rentrer l'air dans l'appareil, qu'on agite encore un certain temps pour absorber l'acide fluorhydrique formé. Il ne reste plus qu'à titrer l'alcali demeuré libre. La liqueur est chargée

d'acide carbonique qui provient, comme l'acide fluorhydrique, de la combustion du fluorure; on ajoute à la liqueur, au moyen d'une burette graduée, un certain volume d'acide sulfurique à 10^{gr} pour 1000^{cc}, de façon à rendre le liquide légèrement acide; on chauffe avec soin dans une capsule de platine, pour chasser l'acide carbonique, et, après refroidissement, on titre l'excès d'acide en présence de la phtaléine. Des trois chiffres on déduit la quantité d'acide fluorhydrique.

Le chiffre théorique est donné par la formule

$$p = \frac{0,001293\,d}{(1+\alpha t)\,760}\,\mathrm{H}\times\mathrm{V},$$

dans laquelle d est la densité gazeuse de l'acide fluorhydrique, H la pression, t la température et V le volume du gaz employé. Pour les éthers fluorhydriques qui ne renferment qu'un atome de fluor, le poids d'acide fluorhydrique est indépendant de la formule du gaz et identique pour un même volume de chacun d'eux. Son volume est, en effet, toujours égal au volume du gaz brûlé.

L'avantage de cette méthode de détermination est d'être très rapide et de n'exiger qu'une faible quantité de gaz; on écarte aisément l'erreur due à la présence du verre. Nous avons pu faire dans le même ballon quinze expériences, sans que celui-ci portât trace d'altération.

Nous avons dosé le fluor à l'état de fluorure de calcium, en remplaçant dans cette expérience la solution titrée alcaline par un lait de chaux pure; mais il nous a paru préférable de peser le gaz dans le ballon, comme nous l'avons indiqué déjà pour le dosage du carbone et de l'hydrogène. Le tube latéral du ballon est muni d'un tube coudé qui plonge dans le mercure. On opère avec ce ballon comme avec la cloche; le gaz, à mesure qu'il est aspiré dans le ballon à combustion, est remplacé par le mercure. A la fin de l'opération, on sépare le tube de caoutchouc

du ballon à densité, et l'air, en pénétrant dans le ballon à combustion, y entraîne le gaz contenu dans le tube.

La chaux, mélangée de fluorure et de carbonate de calcium, est versée dans une capsule de platine dans laquelle on réunit aussi les eaux de lavage. Après évaporation à sec, on calcine pour faciliter la filtration du fluorure de calcium. On reprend par l'acide acétique, on évapore à sec au bain-marie et, après avoir épuisé le fluorure de calcium par l'eau bouillante, on le filtre, on le calcine et on le pèse.

CHAPITRE I.

FLUORURE DE PROPYLE.

Un seul éther fluorhydrique, le fluorure d'éthyle, a pu être liquéfié sous la pression atmosphérique. Après avoir étudié, avec M. Moissan, les fluorures de méthyle et d'isobutyle, il m'a paru intéressant de préparer quelques éthers fluorhydriques homologues des premiers. Mon but était de rechercher, entre les points d'ébullition de ces éthers et de leurs analogues, des rapports semblables à ceux qu'on rencontre entre les températures d'ébullition des éthers chlorhydriques, bromhydriques et iodhydriques, savoir :

Variation régulière du point d'ébullition avec l'augmentation du poids moléculaire, et aussi variation régulière de cette température par le remplacement des halogènes entre eux dans la même molécule.

Préparation. — Le fluorure d'argent sec réagit, à des températures différentes toutefois, sur le chlorure, le bromure et l'iodure de propyle; mais, alors que la réaction avec l'iodure de propyle se manifeste dès la température ordinaire et même à 0°, elle n'a lieu, du moins d'une façon rapide, avec le bromure, qu'à une température voisine de 100°. Le chlorure exige une température supérieure à ce point pour fournir une réaction sensible.

Lorsque l'on fait réagir, sur une molécule de fluorure d'argent, une molécule d'iodure de propyle bien sec, la réaction se déclare immédiatement; le mélange s'échauffe rapidement, en même temps qu'un gaz prend naissance.

Si l'on recueille ce gaz et qu'on mesure son volume, on constate que le rendement est un peu inférieur à la moitié de celui qu'exprime la formule suivante :

$$C^3H^7I + AgFl = C^3H^7Fl + AgI.$$

D'ailleurs, on remarque que le récipient dans lequel on a effectué la réaction contient encore une grande quantité d'iodure non décomposé. Le fluorure d'argent n'est pas transformé en iodure. Au début seulement de l'opération, c'est-à-dire en présence d'un grand excès d'iodure, on a pu remarquer la coloration jaune de l'iodure d'argent; bientôt elle a viré au rouge brun. Si l'on chauffe pour terminer la réaction, on constate que l'excès d'iodure de propyle passe à la distillation et que la teinte rouge persiste, dans le tube où se fait l'essai. La masse rouge qui y demeure, après le départ du liquide, fond facilement vers 110° en un liquide rouge sang.

Si l'on recommence cette expérience, en opérant à 180° en tube scellé, le résultat est le même; le rendement est égal environ à la moitié du rendement théorique, et le même corps rouge se retrouve après qu'on a chassé l'excès d'iodure de propyle. Ce corps est facile à pulvériser; sa poussière, d'aspect cristallin, est rouge brique. Traité par l'eau, il se décompose en laissant un précipité jaune d'iodure d'argent, en même temps qu'il abandonne à l'eau du fluorure d'argent. Il présente à peu près la composition correspondant à la formule Ag^2FlI. Nous avons obtenu le même corps par l'action directe de l'iode sur le fluorure d'argent sec.

Il faut donc modifier les proportions des corps réagissants et employer 1 molécule d'iodure de propyle et

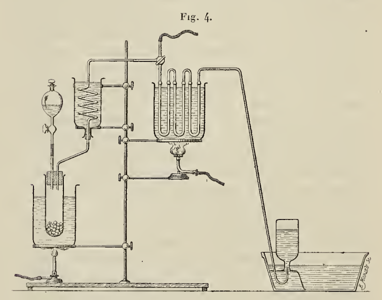
2 molécules de fluorure d'argent, conformément à l'équation

$$C^3H^7I + 2AgFl = C^3H^7Fl + Ag^2FlI.$$

L'appareil dont je me suis servi pour préparer le fluorure de propyle se compose d'un tube de cuivre dans lequel est placé le fluorure d'argent.

L'ouverture en est fermée à l'aide d'un bouchon de caoutchouc percé de deux trous. L'un d'eux livre passage

Fig. 4.



à la tige d'un tube à brome, dans lequel est enfermé l'iodure de propyle; l'autre laisse passer l'extrémité inférieure d'un serpentin de plomb, servant de réfrigérant ascendant et refroidi au moyen d'eau glacée. L'extrémité de ce serpentin est mastiquée dans l'une des branches d'un robinet de verre à trois voies. Dans la deuxième branche, est mastiquée l'extrémité d'un système de trois tubes en U, étroits, remplis de petits fragments de fluorure d'argent anhydre. La troisième branche est en rela-

tion, par un caoutchouc à vide, avec la trompe à mercure. Le dernier tube en U est terminé par un tube de dégagement qui se rend sur la cuve à mercure et dont la hauteur au-dessous de celle-ci est d'environ 80^{cm}.

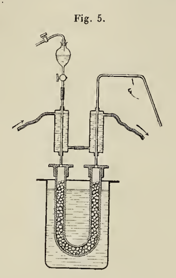
Pour éviter la perte d'une portion du gaz qui serait nécessaire pour purger d'air les appareils, on commence par y faire le vide. On laisse tomber, au moyen du tube à brome, une petite quantité d'iodure de propyle : du fluorure de propyle prend naissance et remplit l'appareil. Le mercure, qui était monté dans le tube de dégagement, redescend au niveau de la cuve. On peut faire une seconde fois le vide pour purger complètement l'appareil d'air, en ayant soin de recueillir, sur la cuve de la trompe, ce gaz déjà presque pur. On ferme alors le robinet pour isoler l'appareil de la trompe, et l'on plonge les tubes en U dans un bain d'eau chaude. On fait tomber goutte à goutte l'iodure de propyle sur le fluorure d'argent, après avoir placé le tube de cuivre dans un bain d'eau tiède.

Le fluorure de propyle entraîne avec lui des vapeurs d'iodure de propyle ; une grande partie de celles-ci se condensent dans le serpentin. Celles qui n'ont pu s'y arrêter se décomposent, au contact du fluorure d'argent que renferment les tubes en U et donnent aussi du fluorure de propyle. On recueille le gaz dans des flacons pleins de mercure sec.

On peut également préparer le fluorure de propyle au moyen du bromure ou du chlorure. On opère à 180°, en tube scellé et en ayant soin de faire le vide dans les tubes avant de les fermer. On peut aussi placer le fluorure d'argent dans un tube de cuivre disposé en forme d'U et chauffé à 250° au bain de nitrates. Les deux ouvertures du tube sont fermées à l'aide de deux bouchons métalliques à vis, munis chacun d'un tube de cuivre plus étroit. L'un de ces tubes permet de faire tomber le chlorure de propyle goutte à goutte dans l'appareil. Celui se vaporise,

traverse la colonne de fluorure d'argent, et le gaz qui prend naissance est recueilli comme précédemment sur le mercure. Il paraît se former ici un corps analogue à celui

Fig. 5.



que nous avons trouvé dans la préparation au moyen de l'iodure. Il faut employer 2 molécules de fluorure d'argent pour 1 molécule de chlorure de propyle.

En chauffant en tube scellé à 170°, pendant deux heures, 1 molécule de fluorure d'argent et 1 molécule de chlorure de propyle, nous n'avons obtenu, en effet, que la moitié du rendement théorique. Le tube contenait encore une grande quantité de chlorure, et le corps qui avait remplacé le fluorure d'argent était jaune ; il se décomposait par l'eau en chlorure et en fluorure d'argent. L'action directe du chlore sur le fluorure d'argent sec fournit un corps semblable.

Le bromure de propyle conduit aux mêmes observations. Le gaz obtenu dans ces différentes préparations est identique.

J'en ai déterminé la densité et fait l'analyse en employant la méthode que j'ai indiquée; j'ai brûlé dans le tube de cuivre à combustion le poids de gaz qui avait servi à la mesure de la densité.

Voici quelques résultats obtenus avec différents échantillons :

I.

Densité. — Poids du ballon,		plein d'air.....	T + 6,835
»	»	vide..........	T + 6,476
»	»	plein de gaz...	T + 7,251
Analyse. — Poids de gaz		....	0,775
»	»	CO^2..........	1,6285
»	»	H^2O..........	0,764

II.

Densité. — Poids du ballon,		plein d'air.....	T + 6,585
»	»	vide..........	T + 6,463
»	»	plein de gaz...	T + 6,726

III.

Densité. — Poids du ballon,		plein d'air.....	T + 3,355
»	»	vide..........	T + 3,126
»	»	plein de gaz...	T + 3,621
Analyse. — Poids de gaz		....	0,495
	»	CO^2..........	1,0434
	»	H^2O..........	0,490

En centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé pour C^3H^7Fl.
C........	57,32	»	57,51	58,06
H........	10,96	»	11,00	11,29
Densités ..	2,161	2,15	2,161	2,141

Dosage du fluor. — Pour doser le fluor dans le fluorure de propyle, j'ai employé l'appareil et la méthode que j'ai décrits au début. Une certaine quantité de gaz a été pesée dans le ballon à robinet et brûlée dans le ballon à combustion, au moyen de l'oxygène et en présence d'un

lait de chaux. Le fluor, transformé en acide fluorhydrique, a formé du fluorure de calcium, que j'ai pesé, après avoir employé les précautions indiquées. J'ai obtenu les chiffres suivants :

Poids du gaz	0,172
Poids de $CaFl^2$	0,104

En centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C^3H^7Fl.
Fl	29,4	30,65

Le léger écart que présentent les différents chiffres de l'analyse et de la densité avec les chiffres que fournit le calcul, paraît dû à une petite quantité de vapeur d'iodure, dont il est difficile de priver entièrement le gaz.

PROPRIÉTÉS.

Le fluorure de propyle ainsi obtenu est un gaz incolore, doué d'une odeur éthérée qui rappelle celle du chlorure. Sa saveur est d'abord sucrée, puis brûlante. Il brûle avec une flamme éclairante, en produisant un mélange de vapeur d'eau, d'acide carbonique et d'acide fluorhydrique. Il se liquéfie à — 3° sous la pression atmosphérique ($H = 758^{mm}$). C'est alors un liquide incolore, mobile et qui n'attaque pas le verre. Il dissout, à cet état, une petite quantité de soufre ou de phosphore ; il se mêle facilement à l'alcool et à l'éther. A — 23° sa tension de vapeur est voisine de 300^{mm}.

Le fluorure de propyle est très soluble dans l'éther, la benzine, les chlorures, bromures, iodures alcooliques. L'alcool en dissout environ 50 volumes. Un volume d'eau dissout un volume et demi de gaz.

Action de la chaleur. — Chauffé dans une cloche courbe de verre, le fluorure de propyle ne se décompose

que vers le rouge sombre : le verre est attaqué, en même temps qu'un dépôt de charbon se forme sur la paroi chauffée. Une petite quantité de carbures pyrogénés liquides se dépose dans la partie froide. Le volume gazeux varie plus ou moins, suivant la température et la durée de l'expérience. Après refroidissement, le gaz qui demeure dans la cloche brûle avec une flamme peu éclairante et sans produire d'acide fluorhydrique si l'opération a été suffisamment prolongée. Il est composé en grande partie de formène (1). Il ne contient que des traces de fluorure de silicium et une petite quantité de gaz absorbables par l'acide sulfurique et par le brome.

Les métaux n'ont d'action sur le fluorure de propyle qu'à une température élevée, lorsque la chaleur, en détruisant la molécule, amène la formation de l'acide fluorhydrique. Le sodium, chauffé dans une cloche courbe remplie de gaz, ne fournit de réaction que vers le rouge sombre. Le métal fond, devient brusquement incandescent et se recouvre de charbon. Repris par l'eau, il fournit une solution dans laquelle on caractérise facilement la présence du fluor. Le gaz a augmenté de volume et contient surtout du formène et de l'hydrogène.

Le fluorure de propyle est très stable. Je l'ai chauffé quarante heures à 100° en ballon scellé avec une solution étendue de potasse. Après refroidissement, le ballon a été ouvert sur le mercure; le volume n'avait pas sensiblement varié, et le gaz présentait toujours les caractères du fluorure de propyle.

Le fluorure de propyle présente avec le chlorure des rapports étroits : stabilité en présence de l'eau et des alcalis, même à température élevée, faible solubilité dans l'eau, et

(1) Le gaz brûlé dans l'eudiomètre consomme un peu plus du double de son volume d'oxygène et fournit un volume d'acide carbonique très peu supérieur au sien.

solubilité considérable dans les dissolvants du chlorure, du bromure, de l'iodure et dans ces corps eux-mêmes.

Si nous comparons le point d'ébullition du fluorure de propyle à celui du fluorure d'éthyle, nous constatons un intervalle de température de 32°, égal à celui que nous fournissent les températures d'ébullition des chlorures d'éthyle et de propyle, des bromures d'éthyle et de propyle, des iodures d'éthyle et de propyle.

Nous constatons, d'autre part, que le remplacement du chlore par le fluor, dans le chlorure de propyle, abaisse beaucoup le point d'ébullition.

Cet abaissement est le même lorsqu'on passe du chlorure de propyle au fluorure que du chlorure d'éthyle à l'éther fluorhydrique.

Fluorure de propyle....	− 3°	Fluorure d'éthyle...	−35°
Chlorure de propyle...	+45	Chlorure d'éthyle...	+12,5
	48		47,5

Il est égal à 48°, c'est-à-dire presque double de celui qu'on constate entre les chlorures et bromures correspondants et qui n'est que de 26°.

FLUORURE D'ISOPROPYLE.

Après le fluorure de propyle, j'ai cherché à obtenir un composé isomère qui contînt le groupement fonctionnel, fluorure secondaire CHFl.

J'ai préparé le fluorure d'isopropyle (CH^3-CHFl-CH^3), par l'action du fluorure d'argent anhydre sur les chlorure, bromure ou iodure d'isopropyle. Pour obtenir cet éther fluorhydrique au moyen du bromure ou du chlorure d'isopropyle, j'ai opéré, soit en tube scellé à 180°, soit en faisant passer les vapeurs de ces liquides sur le fluorure d'argent chauffé à 250°.

Il faut faire réagir 1 molécule de chlorure ou de bromure sur 2 molécules de fluorure d'argent.

L'iodure d'isopropyle réagit à froid sur le fluorure d'argent sec, et la réaction est plus vive qu'avec l'iodure de propyle. En employant l'appareil que j'ai décrit pour la préparation du fluorure de propyle et en prenant les précautions que j'ai indiquées déjà, on recueille, sur le mercure, le gaz fluorure d'isopropyle qu'on conserve dans des flacons de verre. Avec 1 molécule d'iodure d'isopropyle et 2 molécules de fluorure d'argent, on obtient un rendement voisin du rendement théorique, et le résidu de la préparation est le fluoïodure d'argent, que nous avons déjà rencontré dans la préparation de l'éther propyl-fluorhydrique.

Densité et analyse. — J'ai déterminé la densité du fluorure d'isopropyle et j'ai dosé le carbone et l'hydrogène qui y sont contenus, en effectuant les deux opérations sur la même portion de gaz. Les chiffres suivants m'ont été fournis sur deux échantillons provenant de préparations différentes.

I.

Densité. —	Poids du ballon, plein d'air....	T + 6,832
	» » vide.........	T + 6,475
	» » plein de gaz..	T + 7,245
Analyse. —	Poids de matière.................	0,770
	» de CO^2....................	1,643
	» de C.......................	0,197
	» de H^2O....................	0,1605
	» de H......................	0,0917

II.

Densité. —	Ballon plein d'air.............	T + 6,834
	» vide..................	T + 6,475
	» plein de gaz...........	T + 7,251

Dosage du fluor. — Pour doser le fluor, j'ai employé la méthode décrite précédemment.

Le fluor a été pesé à l'état de fluorure de calcium :

Poids de gaz 0,144
Poids de $CaFl^2$ 0,0875

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	C^3H^7Fl.
C.........	58,17	58,23	»	58,06
H.........	11,92	11,80	»	11,29
Fl.........	»	»	29,6	30,65
Densité...	2,157	2,161	»	2,142

PROPRIÉTÉS.

Le fluorure d'isopropyle est un gaz dont l'odeur et la saveur rappellent celles du fluorure de propyle. Comme lui, il brûle avec une flamme éclairante, en produisant de l'acide fluorhydrique, de l'acide carbonique et dc la vapeur d'eau. Comprimé dans l'appareil que j'ai décrit pour la liquéfaction, il dcvient liquide à + 14° sous une pression un peu supérieure à 3^{atm}; à 6°, il reste liquide sous 2^{atm},5 de pression. Soumis à l'action d'un mélange d'éther et de chlorure de méthyle, il se liquéfie, et sa tension de vapeur fait équilibre à celle de l'atmosphère (0^m,762) lorsque le mélange atteint la température de 11° au-dessous de zéro.

Il est peu soluble dans l'eau. 100 volumes de ce corps dissolvent à 15°, 140 volumes de gaz. Il est très soluble dans la benzine, dans l'éther, et surtout dans les iodures organiques. L'iodure d'isopropyle en dissout environ 80 fois son volume. L'alcool en dissout 30 volumes.

Chauffé dans le verre, il commence à se décomposer vers le rouge sombre. En prolongcant l'action de la chaleur, un dépôt de charbon se forme sur la paroi qui est en mêmc tcmps dépolie.

Le gaz qu'on retrouve après refroidissement ne contient que des traces de fluorure de silicium; il est combustible et constitué en grande partie par du formène.

Le fluorure d'isopropyle se comporte vis-à-vis des métaux comme son isomère. Au rouge sombre, en présence du sodium, il est décomposé avec formation de charbon, de fluorure de sodium, de formène et d'hydrogène.

Le fluorure d'isopropyle est très stable. Il résiste, de même que le fluorure de propyle, à l'action de la potasse aqueuse, à chaud.

L'acide sulfurique l'absorbe en le décomposant. Si l'on opère dans le verre et qu'on vienne à chauffer l'acide qui a absorbé le gaz, on obtient un dégagement d'acide sulfureux et de fluorure de silicium.

Le fluorure d'isopropyle se rapproche donc, lui aussi, de son analogue, le chlorure d'isopropyle. Comme ce dernier, il présente par rapport à son isomère primaire un abaissement du point d'ébullition de 8° (9° pour le chlorure).

Comparé au chlorure d'isopropyle, son point d'ébullition présente un écart de 47°, voisin donc de celui que nous avons constaté déjà entre les fluorures et les chlorures primaires et qui était de 48°.

FLUORURE D'ALLYLE.

Les fluorures de propyle et d'isopropyle représentent les fonctions fluorure primaire et fluorure secondaire.

Le fluorure d'allyle que je vais décrire renferme, en même temps que le groupement CH^2Fl, le groupement éthylénique. J'ai pensé que, grâce à la présence de ce dernier, ce corps permettrait peut-être plus de réactions que les deux éthers fluorhydriques que j'avais déjà préparés.

Préparation. — Pour obtenir ce corps, j'ai fait réagir le fluorure d'argent sur l'iodure d'allyle pur et sec. De même que pour les fluorures de propyle et d'isopropyle, il faut employer 2 molécules de fluorure d'argent

pour 1 molécule d'iodure d'allyle. La réaction est très énergique et la température s'élève très rapidement. L'appareil dont je me suis servi est celui que j'ai décrit déjà pour la préparation du fluorure de propyle.

Densité; analyse. — La densité et l'analyse de ce gaz ont été déterminées par la méthode que j'ai précédemment décrite. J'ai brûlé, pour le dosage du carbone et de l'hydrogène, le poids de gaz qui avait servi à déterminer la densité. Au début, je n'avais pas pris la précaution de faire le vide dans l'appareil pour la préparation de ces gaz; les déterminations que je donne ici ont porté sur des échantillons qui renfermaient un peu d'air.

I.

Densité. — Poids du ballon plein d'air....	66,834
» » vide.........	66,475
» » plein de gaz..	67,218
Analyse. — Poids de gaz...............	0,743
» CO^2...............	1,617
» H^2O..............	0,562

II.

Densité. — Ballon plein d'air............	59,437
» vide.................	59,131
» plein de gaz..........	59,708
Analyse. — Poids de gaz...............	0,637
» CO^2...............	1,385
» H^2O..............	0,481

III.

Densité. — Ballon plein d'air............	62,629
» vide.................	62,307
» plein de gaz..........	62,977
Analyse. — Poids de gaz...............	0,670
» CO^2...............	1,617
» C.................	0,347

ce qui donne, en centièmes, pour les trois expériences :

	I.	II.	III.	Calculé pour C^3H^5Fl.
Densité ..	2,07	2,081	2,08	2,072
C........	59,35	59,3	59,16	60,00
H........	8,40	8,38	»	8,33

Les résultats de la combustion eudiométrique correspondent assez bien à l'équation suivante :

$$\underbrace{C^3H^5Fl}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{O^8}_{8\text{ vol.}} = \underbrace{3CO^2}_{6\text{ vol.}} + \underbrace{2H^2O + HFl.}_{\text{Liquide.}}$$

Le fluorure d'allyle fournit, à très peu près, un volume d'acide carbonique égal au triple du sien, en exigeant quatre fois son volume d'oxygène pour sa combustion.

Dosage du fluor. — J'ai dosé le fluor dans le fluorure d'allyle, d'abord à l'état d'acide fluorhydrique, en brûlant un volume connu de gaz dans l'oxygène, au moyen du ballon que j'ai décrit précédemment. J'ai opéré en présence d'une solution de potasse, et j'ai titré, après l'opération, la quantité d'acide fluorhydrique qui avait partiellement neutralisé la liqueur. En prenant les précautions dont j'ai parlé déjà, j'ai obtenu les résultats suivants :

I. Volume gaz pur ($t = 20°$, $H = 760$).... $40^{cc},2$
Acidité développée en SO^4H^2......... $0^{gr},0830$

II. Volume gaz pur ($t = 20°$, $H = 760$).... 47^{cc}
Acidité exprimée en SO^4H^2........... $0^{gr},096$

J'ai rapporté ces chiffres à un même volume, 1000^{cc}, pris à 0° sous 760^{mm} de pression. Pour tous les gaz fluorés qui renferment 1 seul atome de fluor par molécule, à ce volume correspond un poids d'acide fluorhydrique égal à $0^{gr},8947$. Ces deux expériences m'ont donné les chiffres suivants :

I.	II.	Théorie.
0,906	0,898	0,8947

En opérant avec le même appareil, mais en présence d'un lait de chaux, j'ai dosé le fluor à l'état de fluorure de calcium. Au lieu d'opérer sur un volume de gaz, j'ai pesé dans le ballon à densité un poids *p* de gaz. En procédant comme je l'ai indiqué au début de ce Mémoire, j'ai obtenu les résultats ci-dessous :

I.	Poids de gaz	0,192
»	$CaFl^2$	0,122
II.	Poids de gaz	0,165
»	$CaFl^2$	0,104

En centièmes :

I.	II.	Calculé pour C^3H^5Fl.
30,09	30,6	31,66

PROPRIÉTÉS.

Le fluorure d'allyle est un gaz incolore, d'une odeur à la fois éthérée et alliacée, d'une saveur sucrée et brûlante. Il n'attaque pas le verre à la température ordinaire, et les flacons de verre, dans lesquels ce gaz est conservé, ne présentent, même après une année, aucune marque d'altération. Il brûle aisément, avec une flamme fuligineuse, en répandant des vapeurs d'acide fluorhydrique. Sa solubilité dans l'eau est de 2,8 à 13°.

L'alcool en dissout environ 60 fois son volume, l'éther plus de 90 fois le sien. L'iodure d'allyle le dissout beaucoup mieux. Le chlorure cuivreux ammoniacal en dissout 8 à 10 volumes. Le chlorure cuivreux chlorhydrique l'absorbe immédiatement; mais il n'y a pas là simple solubilité, ainsi que je le montrerai plus loin.

Refroidi au moyen d'un mélange d'éther et de chlorure

de méthyle, il se liquéfie, sous la pression de 760mm, à 3° au-dessous de zéro. C'est alors un liquide limpide, mobile, qui dissout en petite quantité le soufre, le phosphore, les matières grasses et l'iode.

Action de la chaleur. — Chauffé dans une cloche courbe, le fluorure d'allyle se décompose. Le fluor se combine aux bases du verre, sans former avec la silice de quantité appréciable de fluorure de silicium. Les parois du tube sont recouvertes d'un épais dépôt de carbone. Une petite quantité de carbures liquides s'est formée. Le volume de gaz, qui était de 23cc, n'est plus, après refroidissement, que de 13cc,5. Il brûle avec une flamme bleue sans fournir d'acide fluorhydrique. Il est insoluble dans l'eau, la potasse, le pyrogallate de potasse et le chlorure cuivreux chlorhydrique ou ammoniacal. Ce gaz éprouve, par le brome et par l'acide sulfurique bouilli, une légère diminution de volume. Brûlé dans l'eudiomètre, il fournit un volume d'acide carbonique très peu supérieur au sien, en absorbant environ deux fois son volume d'oxygène. Il est donc composé, en grande partie, de formène et d'une très faible quantité de carbures éthyléniques.

Soumis à l'action de l'étincelle d'induction, au moyen du dispositif indiqué par M. Berthelot, le fluorure d'allyle augmente rapidement de volume; le tube dans lequel on effectue cette expérience est bientôt dépoli; un dépôt de charbon se forme sur les électrodes. Après une demi-heure, le volume, qui était de 23cc au début, est égal à 37cc. Il renferme une forte proportion d'acétylène.

Action de quelques corps simples. — Le chlore, le brome réagissent à froid sur le fluorure d'allyle pour former des composés liquides qui seront étudiés plus loin. L'iode n'agit pas sensiblement, même à chaud, sur le gaz, qui conserve le même volume après la volatilisation du métalloïde.

Le fluor décompose immédiatement le fluorure d'allyle,

en s'emparant de l'hydrogène pour former de l'acide fluorhydrique.

La combinaison avec l'oxygène ne se produit que grâce à l'intervention d'une flamme ou de l'étincelle électrique. Si le mélange est fait dans les proportions qu'exige l'équation suivante :

$$C^3H^5Fl + O^8 = 3CO^2 + HFl + 2H^2O.$$

il se produit une violente détonation.

On peut volatiliser le phosphore dans une atmosphère de fluorure d'allyle, sans qu'il se produise trace de fluorure de phosphore.

Le silicium cristallisé, chauffé dans une atmosphère de fluorure d'allyle, se recouvre, comme le verre, d'une couche de charbon, quand la température atteint le rouge sombre. Les résultats sont, à peu de chose près, identiques à ceux que nous avons obtenus dans le verre seul. Toutefois, il se forme une petite quantité de fluorure de silicium.

Un morceau de sodium, chauffé dans une cloche remplie de gaz, fond et devient incandescent en même temps qu'il se forme un dépôt de charbon. Après refroidissement, le volume de gaz est plus grand. Il est en grande partie constitué par du formène et de l'hydrogène.

L'acide sulfurique absorbe et décompose rapidement le fluorure d'allyle.

Action des hydracides. — L'acide chlorhydrique en solution est sans action, du moins rapide, sur le fluorure d'allyle. Il n'en est pas de même de l'acide chlorhydrique gazeux. Si l'on fait un mélange, à volumes égaux, des deux gaz secs, on n'observe d'abord aucun phénomène; mais, si le mélange est exposé à la lumière diffuse, on constate qu'au bout d'une heure le volume a diminué de $\frac{1}{20}$ environ; lentement, la combinaison continue et, après cinq à six heures, les deux gaz ont disparu pour faire place à un

liquide, dont la formule brute peut s'écrire

$$\underbrace{C^3H^5Fl}_{\text{2 vol.}} + \underbrace{HCl}_{\text{2 vol.}} = \underbrace{C^3H^6FlCl}_{\text{Liquide.}}$$

et correspond à un fluochlorure de propylène.

Le liquide qu'on obtient ainsi bout vers 40°-50°. Il s'enflamme aisément et brûle avec une flamme verte, en répandant des fumées d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique.

Action des bases. — Dans une cloche courbe en verre, contenant du fluorure d'allyle, si l'on chauffe un morceau de chaux de marbre, un peu avant le rouge sombre, la chaux noircit sans que le verre change d'aspect. Après trente minutes, la chaux est entièrement recouverte d'une couche épaisse de charbon : un liquide s'est condensé dans les parties froides. Le gaz a peu varié de volume, il brûle avec une flamme bleue. Ce gaz ne renferme ni fluorure de silicium, ni acide carbonique, mais il contient encore du fluorure d'allyle non décomposé, une petite quantité d'acétylène et surtout du formène [1].

La potasse, en solution aqueuse, n'a pas d'action sensible sur le fluorure d'allyle. On peut fondre un morceau de potasse dans une atmosphère de ce gaz sans lui faire éprouver de modification. Après refroidissement, le volume est le même, les propriétés sont identiques.

L'ammoniaque, en solution aqueuse, n'agit pas, même après plusieurs heures, sur le fluorure d'allyle.

Le chlorure de calcium, en solution aqueuse, est sans action sur le fluorure d'allyle. Il en est de même de l'iodure de potassium.

Le chlorure cuivreux, en solution chlorhydrique, ab-

---

[1] L'eau de chaux, l'eau de baryte n'ont pas d'action sur le fluorure d'allyle.

sorbe immédiatement le fluorure d'allyle en très grande quantité; ce n'est point une simple solubilité. Une réaction a lieu entre le gaz et le réactif. Un liquide plus léger se sépare et se rassemble en une couche transparente à la surface de la solution. Nous avons préparé une petite quantité de ce liquide, en employant le dispositif suivant :

Un certain volume de gaz fluorure d'allyle est enfermé sur le mercure dans une éprouvette qui porte, à la partie supérieure, un robinet de verre soudé, terminé par un tube recourbé. On fait passer sous le mercure, dans l'éprouvette, quelques centimètres cubes du réactif cuivreux chlorhydrique. Le gaz est absorbé rapidement; on en recharge l'éprouvette jusqu'à ce que la quantité de liquide rassemblée à la surface de la liqueur soit suffisante. On enfonce alors lentement l'éprouvette dans le mercure, après en avoir ouvert le robinet et on recueille la couche supérieure du liquide.

250^{cc} de gaz sont absorbés par 2^{cc} de liqueur cuivreuse et donnent environ $0^{cc},5$ de liquide. Celui-ci bout vers 45° à 50°. Il brûle avec une flamme fuligineuse, bordée de vert, en donnant de l'acide chlorhydrique et sans attaquer le verre. Son odeur est celle du chlorure d'allyle. Le liquide aqueux sur lequel surnageait ce corps renferme une grande proportion d'acide fluorhydrique. Le fluorure d'allyle réagit sur le chlorure cuivreux chlorhydrique pour former du fluorure de cuivre et du chlorure d'allyle.

Le chlorure antimonieux, en solution chlorhydrique, réagit lentement sur le gaz fluorure d'allyle : après un contact de plusieurs heures, le gaz a disparu, et un liquide brun rouge flotte à la surface de la solution aqueuse. Ce liquide est très volatil et brûle avec une flamme verte, en produisant de l'acide chlorhydrique. Le chlorure antimonieux, solide, réagit plus rapidement que sa solution, surtout si l'on chauffe. Un liquide distille vers 40° à 50°, qui brûle avec une flamme verte, fuligineuse, en fournissant

de l'acide chlorhydrique. Il présente l'odeur du chlorure d'allyle. Le résidu solide qui a remplacé le chlorure d'antimoine contient du fluor. La réaction qui s'est manifestée est analogue à celle que nous avons constatée avec le chlorure cuivreux. Il s'est formé du fluorure d'antimoine et du chlorure d'allyle.

Nous avons essayé de même l'action du fluorure d'allyle sur le chlorure de zinc anhydre à température élevée, sans obtenir de réaction. Il en a été de même de l'iodure de cadmium.

Le fluorure d'allyle possède, lui aussi, une stabilité supérieure à son analogue chloré; il peut fonctionner de même comme corps non saturé, et fixer par son groupement éthylénique 2 atomes de chlore ou de brome. Il présente, par rapport au chlorure d'allyle, un abaissement du point d'ébullition de 48°, égal à celui que nous avons observé pour les fluorures de propyle et d'isopropyle.

FLUORHYDRINES MIXTES DE LA GLYCÉRINE.

L'action des halogènes sur le fluorure d'allyle présentait un intérêt particulier, en ce sens qu'il nous permettait de passer aux fluorhydrines mixtes de la glycérine, par le chlore, le brome et l'iode, à la trifluorhydrine si la réaction du fluor était possible.

Action du fluor. — Quelque moyen que nous ayons employé, l'action du fluor sur le fluorure d'allyle a toujours été trop violente. La molécule est détruite immédiatement, le fluor s'empare de l'hydrogène pour former de l'acide fluorhydrique, le carbone est mis en liberté. Si l'on fait arriver, au moyen d'un tube de platine, un courant de fluor dans un flacon rempli de fluorure d'allyle, on voit une flamme se produire à la sortie du tube : des vapeurs d'acide fluorhydrique se répandent dans le flacon dont elles attaquent les parois, du carbone se dépose à

l'ouverture du tube et est attaqué par le fluor avec une vive incandescence. Le flacon, au bout de quelques minutes, est devenu presque opaque. Il contient une certaine quantité de fluorure de carbone, mélangée de fluorure de silicium et de fluorure d'allyle non décomposé. J'ai tenté de modérer cette réaction du fluor sur le fluorure d'allyle, d'abord, en diluant ce dernier gaz dans l'azote et surtout en refroidissant fortement chacun des gaz, mais je n'ai pu obtenir ainsi de résultats meilleurs.

DICHLORHYDOFLUORHYDRINE.

L'action du chlore sur le fluorure d'allyle est beaucoup moins violente que celle du fluor, bien qu'elle s'effectue immédiatement et avec dégagement de chaleur.

Dans un flacon rempli de fluorure d'allyle, si l'on fait arriver un courant lent de chlore, on voit bientôt se former un liquide incolore. Lorsque les deux gaz sont bien secs, on ne constate pas, dans cette réaction, la formation d'acide chlorhydrique ni d'acide fluorhydrique. Pour obtenir et recueillir le liquide formé, j'ai fait usage d'un petit ballon dont le bouchon laisse passer deux tubes. On fait arriver par l'un d'eux un courant lent de chlore, qu'il est bon de maintenir en léger excès; le second tube amène le fluorure d'allyle déplacé du flacon qui le contient par du mercure sec. Les deux gaz se combinent de suite et bientôt la température du ballon s'élève; on le maintient dans un bain d'eau tiède. Le liquide formé se rassemble au fond du ballon et prend une teinte verdâtre en dissolvant un excès de chlore. On termine l'opération en continuant seul le courant de fluorure d'allyle et en agitant le liquide jusqu'à complète décoloration. Lorsque tout le chlore en excès a ainsi disparu, on chauffe légèrement le ballon pour chasser l'excès de fluorure d'allyle, et l'on distille au bain d'huile. Tout le liquide passe à la distil-

lation entre 118° et 119°. Les parois du ballon ne présentent aucune trace d'altération.

Le liquide ainsi obtenu est incolore, doué d'une odeur agréable qui rappelle celle du chloroforme. Sa saveur est sucrée, puis brûlante. Sa densité est, à 18°, de 1,327. Sa densité de vapeur a été prise par la méthode de Meyer dans la vapeur d'aniline.

Elle a donné les chiffres suivants :

I.	Poids de la matière	$0^{gr},082$
	Volume d'air	$15^{cc},35$
	t	14°,1
	H	751^{mm}
	h	12^{mm}
II.	Poids de la matière	$0^{gr},097$
	Volume d'air	$18^{cc},2$
	t	14°
	H	751^{mm}
	h	12^{mm}

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^3H^5FlCl^2$.
Densité	4,487	4,495	4,51

Le chlore, dosé en tube scellé, par la méthode de Carius, a fourni les chiffres suivants :

Poids de la matière	$0^{gr},420$
Poids de chlorure d'argent	$0^{gr},903$

En centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^5FlCl^2$.
Chlore	53,16	53,84

J'ai déterminé la composition de ce corps au moyen de sa synthèse directe. J'ai opéré en volume en mesurant celui de chacun des deux composants.

Dans une éprouvette graduée de 20^{cc} de capacité, terminée, à la partie supérieure, par un robinet de verre soudé, et remplie sur la cuve à mercure, j'ai fait passer d'abord quelques centimètres cubes de gaz fluorure d'allyle, puis 1^{cc} d'une solution saturée de chlorure de sodium, qui dissout, moins facilement que l'eau, le fluorure d'allyle et, comme on sait, le chlore. Après avoir agité pour saturer l'eau salée de gaz, j'ai chassé l'excès de celui-ci, et l'éprouvette a été mise en communication par le robinet avec un récipient rempli de chlore. J'ai laissé pénétrer environ 13^{cc} de ce gaz. Après que l'eau salée eut cessé d'absorber le chlore, j'ai réduit le volume à 10^{cc} en chassant une petite quantité de gaz par le robinet.

J'ai fait alors passer dans l'éprouvette, sous le mercure, 10^{cc} de fluorure d'allyle pur, préalablement mesurés. Immédiatement le volume du mélange a diminué et le mercure a rempli l'éprouvette. Soit en employant des volumes égaux, soit en présence d'un excès de l'un des deux gaz, les résultats ont toujours été identiques. Un volume de chlore se combine à un volume de fluorure d'allyle, sans dégager d'acide chlorhydrique, non plus que d'acide fluorhydrique. Cette expérience nous conduit donc à écrire la réaction suivante

$$\underbrace{C^3H^5Fl}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{Cl^2}_{2\text{ vol.}} = \underbrace{C^3H^5FlCl^2}_{\text{Liquide.}}$$

dans laquelle 1 molécule de fluorure d'allyle s'unit à 2 atomes de chlore.

DIBROMHYDOFLUORHYDRINE.

Le brome, de même que le chlore, se combine au fluorure d'allyle. Quelques gouttes de brome, que l'on verse dans un flacon de fluorure d'allyle, se décolorent rapidement en absorbant le gaz. Le phénomène est accompagné

d'un sensible dégagement de chaleur; il se forme une dibromhydrofluorhydrine. Pour obtenir ce liquide en plus grande quantité, on fait passer dans une petite quantité de brome un courant lent de fluorure d'allyle.

On pousse la réaction jusqu'à décoloration complète du brome et l'on chauffe quelques instants à 100°, pour chasser l'excès de fluorure d'allyle. Soumis à la distillation, le produit de la réaction passe entièrement entre 158° et 159°.

C'est un liquide incolore, son odeur et sa saveur rappellent celles de la dichlorhydrofluorhydrine. Il ne s'enflamme pas facilement. Pourtant, si on le chauffe à une température voisine de son point d'ébullition, il brûle en donnant de l'acide bromhydrique et de l'acide fluorhydrique. Ce corps est miscible à l'éther. Il se dissout facilement dans l'alcool absolu.

Insoluble dans l'eau, celle-ci le précipite de sa solution alcoolique. Sa densité à 18° est de 2,09. Sa densité de vapeur, déterminée par la méthode de Meyer dans la vapeur d'aniline, a fourni les chiffres suivants :

I.	Poids de la matière	$0^{gr},1745$
	Volume d'air	$19^{cc},1$
	Température	14°
	Pression barométrique	751^{mm}
II.	Poids de la matière	$0^{gr},161$
	Volume de l'air	$17^{cc},5$
	Température	14°
	Pression barométrique	751^{mm}

	Trouvé		Calculé pour
	I.	II.	$C^3H^5FlBr^2$.
Densité	7,64	7,67	7,61

Le dosage du brome, d'après la méthode de Carius, a fourni les résultats suivants :

I. Poids de matière..............	0gr,342
» du bromure d'argent.....	0,570
II. Poids de matière..............	0,442
» de AgBr................	0,742

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^6H^5FlBr^2$.
Br pour 100......	70,9	71,4	72,72

Nous avons déterminé synthétiquement la composition de ce produit de la façon suivante :

Un petit flacon très léger est muni d'un bouchon de liège percé de deux trous, livrant passage à deux tubes de petit calibre. L'un pénètre jusqu'au fond du flacon, le second affleure, à l'intérieur, au niveau du bouchon. Après avoir taré le flacon muni de ses deux tubes, on y verse une petite quantité de brome sec et l'on pèse de nouveau pour obtenir le poids de brome. Les tubes sont alors débouchés; le tube recourbé est réuni par un caoutchouc à un flacon de fluorure d'allyle dont on déplace le gaz par le mercure. On soulève, au début, légèrement le tube qui amène le gaz dans le flacon, de façon à éviter de faire barboter celui-ci dans le brome. Quand le flacon est purgé d'air, on bouche le tube droit, et, en agitant légèrement le flacon, l'absorption du gaz s'effectue sans perte de brome. Lorsque celui-ci est entièrement décoloré, on chasse l'excès de gaz par un courant d'air sec, peu prolongé, et l'on pèse. L'augmentation de poids de l'appareil représente la quantité de fluorure d'allyle combinée au brome.

Voici les résultats de plusieurs expériences :

	Trouvé.				Calculé pour $C^3H^5FlBr^2$.
	I.	II.	III.	Moyenne.	
Poids de Br......	0,467	0,264	0,320	»	160^{gr}
Poids de C^3H^5Fl..	0,177	0,098	0,121	»	60^{gr}
Rapport $\frac{Br}{C^3H^5Fl}$.	2,638	2,690	2,644	2,657	2,666

Ces rapports, ainsi que les résultats du dosage du brome et la densité de la vapeur, correspondent à la formule $C^3H^5FlBr^2$.

ACTION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE ET DU PENTAFLUORURE DE PHOSPHORE SUR LES ALCOOLS.

Quelques procédés généraux permettent d'obtenir les éthers chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques.

Parmi eux, l'éthérification de l'alcool au moyen des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, occupe la première place.

Les chlorures, bromures, iodures de phosphore, par leur réaction sur les alcools, fournissent aussi une méthode générale de préparation de ces composés.

J'ai recherché si ces méthodes pourraient s'étendre à la préparation des éthers fluorhydriques.

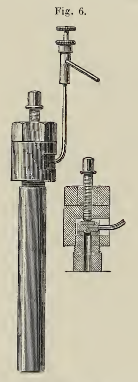
Action de l'acide fluorhydrique sur les alcools. — L'éthérification de l'acide fluorhydrique par les alcools a été plusieurs fois tentée sans cependant fournir aucun résultat.

Plusieurs expérimentateurs ont obtenu de l'éther ordinaire, en opérant avec un mélange d'alcool, de spathfluor et d'acide sulfurique concentré, mais ce dernier seul suffit à en expliquer la formation. Dans d'autres cas, où l'on employait l'acide fluorhydrique gazeux, les caractères du produit de la réaction s'éloignent de ceux du fluorure d'éthyle, sans coïncider avec ceux de l'éther.

J'ai repris cette étude avec quelques alcools et en employant l'acide fluorhydrique anhydre. Les travaux de M. Berthelot, ceux de M. Villiers sur l'éthérification des hydracides, me donnèrent à penser que je serais obligé d'atteindre une température élcvée.

L'appareil que j'ai adopté se composc d'un tube d'acier foré, qui porte, à la partie ouverte, un pas de vis extérieur,

Fig. 6.



sur lequel se fixe une tête d'acier munie d'un filetage interne. Cette tête ne sert quc d'étrier; elle évite les projections d'acide fluorhydrique, au cas où une fuite vient à se produire.

Un tube de cuivre, fermé d'un bout, doublé intérieurement de platine et muni à l'extrémité ouverte d'une

bague épaisse et large, s'emboîte exactement dans le tube d'acier. C'est dans ce tube que sont placés les corps qu'on veut faire réagir. Ce tube est fermé au moyen d'une masse de cuivre rouge tournée et dressée avec beaucoup de soin et dorée ; elle est percée en son centre d'un petit canal qui se coude et vient sortir latéralement. Un tube de cuivre vissé et brasé dans cet orifice se termine par un robinet métallique à pointeau. Un disque d'acier, encastré dans la masse de cuivre, reçoit l'effet d'une vis de pression à laquelle la tête d'acier sert d'écrou; une sorte de fenêtre latérale est pratiquée dans la tête et permet d'introduire la masse de cuivre qui sert de bouchon.

Pour fermer l'appareil, on enduit les parties dressées de la bague et du bouchon d'un mastic de céruse et d'huile, en couche très mince, et, après avoir vissé la tête d'acier sur le tube, on introduit et on met en place le bouchon en le faisant passer par la fenêtre. On le serre ensuite fortement au moyen de la vis de pression. Le tube est chauffé dans un bain d'huile de M. Berthelot.

J'ai effectué, au moyen de cet appareil, un certain nombre d'expériences dont voici les résultats :

1° L'acide fluorhydrique anhydre est sans action sensible sur l'alcool éthylique absolu à froid.

En opérant sur des quantités égales des deux corps, et après un contact de quarante heures, on ne constate aucun dégagement gazeux du fluorure d'éthyle.

2° Il en est de même si l'on porte ce mélange à 110° pendant quatre heures. Le liquide qui demeure dans l'appareil présente les caractères du mélange primitif; il a pris cependant une odeur particulière et renferme une très petite quantité d'oxyde d'éthyle.

3° En renouvelant cette expérience à 140° une légère réaction prend naissance; mais, après six heures, elle n'a porté que sur une très faible portion du mélange ; on recueille une petite quantité du gaz.

4° Il faut atteindre 170° pour obtenir une réaction plus profonde. En opérant sur 10^{gr} d'un mélange à parties égales d'alcool et d'acide anhydre, et en maintenant pendant six heures l'appareil à 170°, on recueille, après refroidissement, environ 600^{cc} de gaz.

Ce gaz n'est pas absorbé par l'eau ni la potasse; après lavage, il brûle avec une flamme bleue en produisant de l'acide fluorhydrique. Ses propriétés physiques, son analyse, sont celles que M. Moissan a fait connaître pour le fluorure d'éthyle. La réaction a porté environ sur le cinquième du poids de l'alcool mis en expérience.

5° Avec les alcools propylique et isopropylique, il faut élever plus encore la température; vers 200°, un tiers environ de l'alcool est transformé, après une heure, en éther propylfluorhydrique.

L'acide fluorhydrique agit donc sur les alcools comme les autres hydracides.

Bien que la réaction soit plus lente qu'avec l'acide chlorhydrique, et qu'elle exige une température beaucoup plus élevée, elle fournit un nouveau procédé de préparation des éthers fluorhydriques.

Action du pentafluorure de phosphore sur l'alcool. — Le pentachlorure de phosphore, en réagissant sur l'alcool, donne un mélange d'acide chlorhydrique, de chlorure d'éthyle et d'oxychlorure de phosphore, d'après l'équation suivante :

$$C^2H^5OH + PCl^5 = C^2H^5Cl + POCl^3 + HCl.$$

Dans l'espoir d'obtenir une réaction semblable, j'ai fait réagir le pentafluorure de phosphore sur l'alcool. Celui-ci absorbe une grande quantité de gaz pentafluorure de phosphore; 175^{cc} de ce dernier sont absorbés facilement par 1^{cc} d'alcool.

Si l'on opère dans une éprouvette de verre, on constate

un échauffement très sensible, mais le verre est attaqué en même temps et le liquide se trouble.

J'ai recommencé cette expérience sur 200gr d'alcool et en opérant dans un appareil entièrement métallique. Le gaz pentafluorure de phosphore était préparé également dans un appareil de cuivre au moyen du pentachlorure de phosphore et du fluorure d'arsenic. Le gaz, purifié par son passage sur des fragments de chlorure de phosphore et dans un vase refroidi, était absorbé par l'alcool absolu, refroidi lui-même dans une bouteille de cuivre. Un tube métallique permettait de recueillir sur le mercure les produits gazeux de la réaction.

Après que l'air est chassé de l'appareil, aucun dégagement de gaz ne se manifeste. Quand l'alcool est saturé, le pentafluorure de phosphore se rend sur le mercure; on arrête alors le courant gazeux et l'alcool est soumis à l'action de la chaleur.

On ne recueille ainsi que très peu de gaz; celui-ci est un mélange de pentafluorure de phosphore en excès et d'une petite quantité de chlorure d'éthyle provenant de l'action, sur l'alcool, du chlorure de phosphore entraîné. Il ne s'est pas formé de fluorure d'éthyle.

Si l'on chauffe davantage le produit de la réaction, on recueille, vers 110°, un liquide fumant, que les alcalis décomposent immédiatement, en donnant naissance à de l'oxyde d'éthyle et aux produits de décomposition du fluorure de phosphore. La réaction du pentafluorure de phosphore sur l'alcool est donc entièrement différente de celle des autres dérivés halogénés du phosphore et ne peut servir à la préparation des éthers fluorhydriques. Il se forme une combinaison analogue à celle que fournit le fluorure de bore; l'étude de ce produit nous obligerait de sortir du cadre de ce Mémoire, elle fera l'objet d'un travail ultérieur.

CHAPITRE III.

FLUOROFORME.

Le fluorure d'allyle, les fluorures de propyle et d'isopropyle ne renferment qu'un seul atome de fluor. Chacun de ces corps possède une température d'ébullition qui, comparée à celle de son analogue chloré, présente un écart de 48° environ. Il me parut intéressant de constater si l'existence de plusieurs atomes de fluor dans la même molécule produirait une variation du point d'ébullition proportionnelle au nombre de ces atomes, et aussi, si la stabilité dont jouissent les éthers fluorhydriques se rencontrerait également chez les composés plus riches en fluor. Ces considérations, et aussi les propriétés si remarquables du chloroforme et de ses analogues, tant au point de vue chimique qu'au point de vue physiologique, m'engagèrent à aborder la recherche du fluoroforme.

Au début de mes expériences sur les éthers fluorhydriques, j'avais essayé l'action du fluorure d'argent anhydre sur un grand nombre de composés chlorés, bromés et iodés; parmi ceux-ci, l'iodoforme, bien que solide, m'avait fourni une réaction très énergique, difficile même à modérer. Je tentai de préparer le fluoroforme en partant de ce composé.

Lorsque l'on mélange du fluorure d'argent sec et préparé en poudre très fine, avec de l'iodoforme préalablement séché et pulvérisé, une réaction ne tarde pas à se déclarer; si l'on agite, de façon à obtenir un rapprochement plus étroit des deux corps, elle gagne rapidement toute la masse. Dans quelques cas, si les deux poudres sont très fines et bien sèches, une belle incandescence se produit. Il se dégage en même temps une grande quantité de vapeurs d'iode, d'iodoforme, d'iodure de méthylène, et aussi un gaz qui brûle difficilement.

En employant des poudres moins fines et en plongeant dans un bain d'eau, aussitôt la réaction amorcée, le ballon dans lequel on opère, on peut recueillir le gaz sur la cuve à mercure.

Ce gaz ne fume pas à l'air, il est insoluble dans l'eau, il n'est pas combustible, et son odeur rappelle celle du chloroforme et celle de l'iodoforme. Chauffé dans une cloche courbe de verre, il fournit, bien avant le rouge sombre, d'abondantes vapeurs d'iode; au rouge, du charbon se dépose, en même temps que le verre s'attaque.

Ce produit gazeux renferme à la fois du fluor et de l'iode. Exposé à la lumière sur le mercure, il perd une partie de son iode : les parois de l'éprouvette qui le contient se tapissent d'iodure vert de mercure, qui ne tarde pas à se transformer lui-même en biiodure rouge. La potasse, en solution aqueuse et chaude, la décompose partiellement et présente ensuite la réaction des formiates. Une portion de ce gaz est soluble dans le chlorure cuivreux, chlorhydrique.

J'ai renouvelé cette préparation un certain nombre de fois, en étudiant la densité et les réactions des produits gazeux et en cherchant à éviter la formation des composés iodés; mais j'ai dû renoncer à préparer ainsi le fluoroforme. Le produit gazeux m'a paru être un mélange de fluoroforme, d'un fluoiodoforme et de fluorure de méthylène; ce dernier résultait sans doute de l'action du fluorure d'argent sur l'iodure de méthylène formé aux dépens de l'iodoforme. La densité du mélange variait de 4,4 à 4,8. Elle était donc intermédiaire entre celles du fluoroforme 2,4 et du fluoiodoforme 6,1.

Je tentai d'obtenir le fluoroforme par un procédé différent. J'avais constaté que le fluorure d'arsenic réagissait sur certains composés organiques halogénés, entre autres, sur le chlorure d'acétyle; j'essayai son action sur le chloroforme à froid, les deux liquides ne se mélangent pas. Si

l'on chauffe, le mélange a lieu, mais sans dégager aucun gaz; par le refroidissement, les deux liquides se séparent de nouveau. Le fluorure d'arsenic, absolument sec, se conserve assez bien dans le verre : j'essayai la réaction en tube scellé, en prenant de grandes précautions pour éviter l'accès de toute humidité. Le tube fut porté deux heures à 160°; après refroidissement, le verre présentait une attaque considérable. On l'ouvrit sous le mercure; une grande quantité de gaz fumant fut recueillie, mélangée d'un excès de chloroforme et de fluorure d'arsenic. Ce gaz était composé en grande partie de fluorure de silicium; la petite quantité que l'eau n'absorbait pas, présentait quelques caractères que nous avons trouvés, depuis, pour le fluoroforme. Toutefois je n'ai pas cru devoir renouveler cette expérience, à cause de la manipulation difficile du fluorure d'arsenic en présence du verre et du faible rendement qu'elle fournit.

J'ai repris la réaction du fluorure d'argent sur l'iodoforme et j'ai essayé de la modérer, en la faisant naître dans un liquide capable de dissoudre l'un des deux corps. En présence de 2 à 3 volumes d'eau, la réaction ne se déclare qu'après quelques minutes, ou plus rapidement si l'on chauffe; un produit gazeux prend naissance qui ne renferme pas de fluor; il est surtout composé d'oxyde de carbone.

En présence d'éther anhydre, aucune réaction ne se manifeste entre le fluorure d'argent et l'iodoforme secs. Elle réussit très bien, au contraire, en employant le chloroforme.

Voici les proportions que j'employai : fluorure d'argent, 75^{gr}; iodoforme, 75^{gr}; chloroforme, 40^{gr}. On mêle rapidement les deux poudres dans une main de cuivre et l'on jette le mélange dans un petit ballon de verre dans lequel se trouvent les 40^{gr} de chloroforme. On a eu soin de refroidir le ballon et son contenu dans un bain d'eau glacée, et

l'on agite le mélange en continuant de refroidir. Dans ces conditions, la réaction ne se manifeste pas sensiblement. Le ballon est muni d'un bouchon que traverse l'extrémité inférieure d'un serpentin de plomb d'environ 1^{m} de longueur, refroidi à — 23° par un bain de chlorure de méthyle en ébullition tranquille. Il est suivi d'un tube en U contenant de petits fragments de fluorure d'argent, qu'un bain d'huile maintient à 150°. L'appareil se termine par un tube de dégagement qui se rend sur la cuve à mercure.

Il suffit de laisser lentement le ballon revenir à la température ordinaire pour voir la réaction se déclarer; on la modère et la règle aisément, en immergeant, lorsqu'elle s'accélère trop, le ballon dans le bain d'eau froide. Un gaz se dégage très régulièrement, traverse le serpentin, dans lequel il abandonne la majeure partie de la vapeur de chloroforme qu'il a entraînée. Le tube à fluorure d'argent par lequel il doit passer ensuite, avant de se rendre sur le mercure, est destiné à décomposer les dernières portions de chloroforme et à les transformer en fluoroforme; mais il est difficile de les arrêter ainsi complètement. A la fin de l'opération, il est nécessaire de chauffer doucement le ballon au bain-marie, jusqu'à une température voisine du point d'ébullition du chloroforme.

Le volume de gaz ainsi recueilli est de 2^{lit} environ. Si on le considère comme étant du fluoroforme, le rendement est seulement la moitié du rendement théorique.

Le résidu de l'opération est du fluoiodure d'argent.

J'ai effectué la même expérience en tube scellé à 140°, en employant les précautions déjà décrites. J'ai scellé dans un tube refroidi : iodoforme 5^{gr}, chloroforme 5^{gr}, fluorure d'argent 5^{gr}. Après une heure de chauffe à 140° et après refroidissement, le tube a été ouvert sous le mercure; on a recueilli 135^{cc} de gaz. Le rendement est, dans ce cas encore, la moitié du rendement théorique et la formule

suivante exprime le phénomène :

$$CHI^3 + 6AgFl = CHFl^3 + 3Ag^2FlI.$$

Il faut donc doubler la dose de fluorure d'argent et faire agir sur 75^gr de ce corps 35^gr d'iodoforme.

Le gaz ainsi recueilli sur le mercure n'attaque pas le verre des flacons.

Son odeur très faible rappelle celle du chloroforme. L'eau est sans action sur lui et le dissout à peine. Elle n'y décèle aucune trace de fluorure de silicium.

Le gaz ne s'enflamme pas, mais, injecté dans la flamme d'un bec Bunsen, il brûle comme le chloroforme vaporisé en lui communiquant une coloration bleu-verdâtre. Chauffé dans une cloche courbe, il ne fournit pas de vapeurs d'iode, le verre est fortement attaqué et un dépôt de charbon se forme sur la partie chauffée. La potasse, en solution aqueuse, est sans action sur le gaz. Mélangé d'oxygène, il ne détone pas sous l'influence de l'étincelle électrique.

J'ai pris la densité du gaz d'après la méthode que j'ai indiquée au début de ce travail.

Densité. — Ballon plein d'air.....		A + 0,355
»	vide..........	A + 0,126
»	plein de gaz...	A + 0,827

$$D = \frac{0,701}{0,229} = 3,06.$$

La densité théorique du fluoroforme $CHFl^3$ est 2,448.

J'ai effectué le dosage du carbone et de l'hydrogène comme je l'ai indiqué précédemment, en déplaçant par le mercure le poids 0^gr,701 de gaz renfermé dans le ballon à densité et en brûlant ce gaz dans le tube de cuivre.

	gr.
Poids de gaz......................	0,701
» d'eau......................	0,065
» d'acide carbonique..........	0,339

Soit.	Trouvé.	Calculé pour $CHFl^3$.
C..............	13,18	17,14
H..............	1,027	1,428

Pour expliquer ces divergenees, je fis passer une petite quantité du gaz dans une cloche courbe, avec un morceau de sodium que je chauffai; vers le rouge sombre, le sodium produisit une belle incandescence. Le volume diminua et un épais dépôt de charbon recouvrit le métal. Le sodium fut repris par l'eau; celle-ci divisée en deux portions. La première, acidulée par l'acide acétique et traitée par une solution de chlorure de calcium, fournit un abondant précipité de fluorure de calcium gélatineux. La seconde moitié de la liqueur, acidulée par l'acide nitrique, puis traitée par le nitrate d'argent, fournit un précipité de chlorure d'argent soluble dans l'ammoniaque, sauf un très petit résidu jaunâtre. Le gaz renfermait du fluor en grande quantité, mais il contenait également du chlore. Deux hypothèses se présentaient : le gaz était bien le fluoroforme, mais chargé de vapeurs de chloroforme, ou bien le composé gazeux obtenu était un fluochloroforme. Bien que la réaction du chloroforme sur le fluorure d'argent me parût peu probable, les chiffres fournis par la densité et l'analyse s'accordaient d'une manière remarquable avec la formule $CHFl^2Cl$, pour laquelle $D = 3{,}04$; $C = 13{,}95$; $H = 1{,}16$.

Malgré cette similitude, je me rattachai à l'hypothèse de la présence du chloroforme dans le produit que j'avais obtenu. Je soumis le gaz à l'action d'un excès de fluorure d'argent en le forçant à traverser plusieurs fois deux tubes en U, remplis de très petits fragments de ce corps et chauffés au bain d'huile à 180°. J'effectuai, sur le gaz ainsi traité, la détermination de la densité et le dosage du

carbone et de l'hydrogène. Voici les résultats que j'obtins dans deux expériences :

	Trouvé. I	Trouvé. II	Calculé pour $CHFl^3$.
Densité gazeuse...	2,56	2,53	2,44
C...............	14,7	14,6	17,14
H...............	1,19	1,05	1,428

Le gaz, soumis à l'action du sodium, fournissait encore la réaction du chlore.

J'avais remarqué que le gaz, traité par la potasse alcoolique, présentait une légère diminution de volume, que la potasse aqueuse ne produisait pas. Pour débarrasser le gaz des vapeurs de chloroforme, je le mis donc en contact avec une solution alcoolique de potasse, dans un flacon que j'eus soin d'agiter fréquemment. J'eus recours également, pour absorber les vapeurs de chloroforme, à l'action du caoutchouc séché à l'étuve; toutes les heures, le caoutchouc était remplacé. Je fis de nouveau l'étude de ce gaz ainsi purifié.

J'obtins des résultats qui présentaient, avec les premiers, de grandes divergences; la densité était devenue inférieure à la densité théorique, la quantité de carbone était devenue trop grande, celle de H était encore trop faible, ainsi qu'on peut le voir par le Tableau suivant :

	Trouvé. I	Trouvé. II	Calculé pour $CHFl^3$.
Densité....	2,39	2,35	2,44
C.........	17,54	17,81	17,14
H........	1,17	1,27	1,42

Cette modification des résultats ne pouvait provenir, (la vapeur de chloroforme ayant disparu, et avec elle la réaction du chlore), que de la présence dans le gaz d'un

composé carboné ne contenant pas d'hydrogène, ou n'en contenant que fort peu. Les flacons de gaz qui avaient servi à la purification étaient les derniers recueillis et, bien que je n'aie pas constaté, dans cette première portion, l'existence de l'oxyde de carbone, je le recherchai de nouveau dans le gaz purifié. Il était, en effet, possible qu'à la faveur de la chaleur qu'on est obligé de faire agir, vers la fin de la préparation, ce gaz eût pris naissance, en présence d'une petite quantité d'oxyde d'argent ou d'oxyfluorure. Le réactif cuivreux chlorhydrique me permit, en effet, de constater la présence de ce corps. Je dus donc soumettre le gaz à un lavage au chlorure cuivreux chlorhydrique. J'opérai, comme pour la potasse alcoolique, dans un flacon bouché et par agitation; le gaz décanté, lavé à l'eau, puis à l'aide d'une solution aqueuse de potasse, fut transvasé et séché sur la potasse fondue. Il fournit alors à l'analyse des chiffres concordant avec ceux que la théorie permet de calculer pour le fluoroforme. Pourtant, dans une expérience où j'avais fait usage d'un gaz simplement purifié par le caoutchouc et par le chlorure cuivreux, sans l'avoir soumis à l'action du fluorure d'argent à 140°, deux déterminations de la densité me fournirent les chiffres 2,60 et 2,61. 33^{cc} de ce gaz, chauffés avec du sodium dans une cloche courbe, permirent d'obtenir et de peser 18^{mgr} de AgI.

Voici donc les purifications que doit subir le gaz :

1° Séjour prolongé sur le caoutchouc pur et sec, ou traitement par la potasse alcoolique, pour enlever le chloroforme;

2° Lavage au chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, pour absorber l'oxyde de carbone et dessiccation par la potasse fondue;

3° Passage du gaz ainsi traité sur le fluorure d'argent à 150°.

Le gaz ainsi purifié fournit à l'analyse des résultats assez

voisins des chiffres qu'exige la formule $CHFl^3$; sa densité conduit à la même composition.

Voici les résultats obtenus dans plusieurs déterminations et sur des échantillons différents, mais qui tous ont subi la même série de purifications :

I.

Densité. — Ballon plein d'air.....		gr 7,734
»	vide..........	7,453
»	plein de gaz...	8,133

$$D = \frac{0,680}{0,281} = 2,417.$$

Analyse. — Poids de gaz..........		0,680
»	d'acide carboniq.	0,429
»	d'eau..........	0,0899

II.

Densité. — Ballon plein d'air.....		gr 7,7350
»	vide..........	7,4550
»	plein de gaz...	8,1346

$$D = \frac{0,6796}{0,2810} = 2,427.$$

Analyse. — Poids de gaz.........		0,6796
»	de CO^2........	0,4210
»	de H^2O.......	0,0869

III.

Densité. — Ballon plein d'air.....		gr 7,734
»	vide..........	7,453
»	plein de gaz...	8,132

$$D = \frac{0,679}{0,281} = 2,416.$$

Analyse. — Poids de gaz.........		0,679
»	de CO^2........	0,397
»	de H^2O........	0,073

IV.

Densité	2,420 gr
Carbone pour 100	16,82
Hydrogène	1,31

Soit, en centièmes et pour les quatre expériences :

	Trouvé.				Calculé pour $CHFl^3$.
	I.	II.	III.	IV.	
Densité	2,417	2,427	2,416	2,42	2,44
C	16,95	16,89	16,05	16,82	17,14
H	1,47	1,42	1,19	1,31	1,42

Nous n'avons pu réussir à éviter la présence d'une petite quantité d'air daus le gaz.

Action du fluor sur le chloroforme. — J'ai tenté d'obtenir du fluoroforme par l'action du fluor sur le chloroforme. Si l'on fait arriver un courant de fluor dans une petite quantité de chloroforme, une réaction très vive se manifeste. Du chlore est mis en liberté, la température du liquide s'élève et une explosion se produit bientôt. Le liquide chauffé laisse dégager une petite quantité de gaz qui semble être un mélange de fluoroforme et de fluorure de carbone. Si l'on fait dégager le fluor dans l'air chargé de vapeur de chloroforme, il se produit une explosion immédiate.

PROPRIÉTÉS.

Le fluoroforme est un gaz incolore, son odeur est faible, sa saveur est brûlante. Il ne s'enflamme pas; mais, injecté dans une flamme, il brûle avec une coloration bleue, en produisant une grande quantité d'acide fluorhydrique.

Il est très peu soluble dans l'eau. Celle-ci n'en dissout que les $\frac{3}{4}$ de son volume. Le chloroforme, la benzine n'en dissolvent que fort peu. L'alcool dissout environ cinq fois son volume de fluoroforme.

Comprimé dans l'appareil de M. Cailletet, il se liquéfie aux températures et pressions indiquées dans le Tableau suivant :

Températures.	Pressions en atmosphères.
— 2°	20
0	22
+ 8	25
+ 10	28
+ 13	30
+ 20	40

Il demeure gazeux à 60° au-dessous de zéro sous la pression atmosphérique.

Action de la chaleur. — Chauffé dans une cloche courbe de verre, le fluoroforme se décompose difficilement avant le rouge sombre; à cette température même, l'attaque du verre est très faible. En chauffant davantage, jusqu'à la fusion du verre, celui-ci est attaqué fortement, en même temps qu'un dépôt de charbon se forme. Les produits de la décomposition varient avec la température à laquelle elle s'est produite. Il se forme une petite quantité de liquide et le gaz qui demeure après l'opération contient des proportions variables de fluorure de silicium, de fluorure de carbone et d'oxyde de carbone.

Action des halogènes. — Le fluoroforme résiste à l'action du chlore, du brome et de l'iode, même sous l'influence des rayons solaires.

Le fluor réagit vivement sur le fluoroforme, en s'emparant du dernier atome d'hydrogène; j'ai fait arriver, dans un flacon rempli de gaz fluoroforme, un courant régulier de fluor. A la sortie du tube de platine, la réaction s'est déclarée de suite, une flamme s'est produite sans qu'on puisse constater aucun dépôt de charbon et de l'acide fluorhydrique s'est formé, attaquant les parois du flacon. Le gaz, après l'expèrience, renfermait une certaine

proportion de fluorure de carbone, et de fluorure de silicium.

Action des métaux. — Le fluoroforme offre une résistance assez grande à l'action des métaux. La réaction est variable avec le métal employé et avec la température. Avec les métaux lourds sur lesquels j'ai pu opérer, et en particulier avec le cuivre, la réaction est incomplète, même au rouge. Il paraît se former surtout du fluorure de carbone, mais en petite quantité, la plus grande partie du gaz échappant à l'action du métal. Le mercure, surchauffé dans une atmosphère de fluoroforme, donne une petite quantité de fluorure de mercure jaune. Avec le sodium, la réaction est beaucoup plus nette et fournit des résultats réguliers.

J'ai renfermé, dans une cloche courbe, sur le mercure, un certain volume de gaz, puis un morceau de sodium que j'ai chauffé assez rapidement. Avant le rouge sombre, la réaction s'est déclarée et une vive incandescence s'est produite. Le sodium s'est rapidement recouvert de charbon, en même temps que le volume diminuait. Dans un grand nombre d'expériences, ce volume s'est toujours trouvé très voisin du quart du volume initial. Ce gaz est du formène. Soumis à l'analyse eudiométrique, il fournit un volume d'acide carbonique égal au sien, en exigeant pour sa combustion deux fois son volume d'oxygène.

Cette réaction du sodium sur le fluoroforme peut s'exprimer au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{4CHFl^3}_{8\text{ vol.}} + Na^{12} = 12NaFl + \underbrace{CH^4}_{2\text{ vol.}} + C^3.$$

Action de l'eau et des alcalis. — L'eau est sans action sur le fluoroforme, même à 140°, pendant plusieurs heures. La potasse, en solution aqueuse, n'agit pas non plus sur le gaz. En solution alcoolique, la potasse est sans action rapide, à froid, sur le fluoroforme. Un matras,

rempli de gaz et chauffé à 100° avec une solution de potasse saturée de gaz à froid, ne présente, après dix heures, qu'une très faible diminution du volume gazeux. On constate dans le liquide la présence de petites quantités de formiate et de fluorure de potassium.

Action de la chaux anhydre. — Dans une cloche courbe contenant un volume déterminé de gaz fluoroforme, si l'on fait passer un morceau de chaux de marbre, aucune réaction ne se manifeste à froid. En chauffant la chaux avec précaution, le verre est peu attaqué, et le volume ne varie pas sensiblement. Le gaz qui demeure après l'opération est combustible, il ne contient ni fluorure de silicium ni acide carbonique : c'est un mélange d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de formène. La chaux a été en partie transformée en fluorure de calcium.

Comme les éthers fluorhydriques, le fluoroforme jouit d'une remarquable stabilité. Son indifférence vis-à-vis de l'eau et des alcalis montre l'énergie de la liaison du fluor avec le carbone.

CHAPITRE IV.

FLUORURE D'ACÉTYLE.

Les fluorures organiques, qui font l'objet des premiers Chapitres de ce travail, ne renferment, avec le fluor, que du carbone et de l'hydrogène.

L'étude de leurs propriétés physiques nous a permis d'établir certaines relations avec leurs analogues chlorés, bromés ou iodés; mais la recherche de leurs propriétés chimiques, poursuivie parallèlement à celles des chlorures, bromures, iodures, a été en partie paralysée par la passivité des fluorures et par la stabilité déjà très grande des chlorures alcooliques auxquels nous les voulions comparer.

Le chlorure d'acétyle, au contraire, par la facilité de

son dédoublement en acide chlorhydrique et acide acétique, sous l'influence de l'eau et par les réactions nombreuses qu'il fournit, se prêtait à une étude comparative avec son analogue fluoré.

Ces considérations nous ont engagé à entreprendre la recherche et l'étude du fluorure d'acétyle.

J'ai réussi à préparer le fluorure d'acétyle à l'aide de plusieurs procédés et je les donnerai ici dans l'ordre même des recherches qui m'ont conduit à en faire usage. Je suis parti, dans chacune de ces préparations, du chlorure d'acétyle ; j'insisterai sur la nécessité d'opérer avec un produit très pur et parfaitement exempt d'oxychlorure de phosphore.

La nécessité d'éviter la présence des chlorures de phosphore vient de l'action de ces composés sur les fluorures, et en particulier sur celui d'arsenic. Il se forme dans cette réaction du gaz oxyfluorure de phosphore, qui vient souiller le fluorure d'acétyle gazeux qui a pris naissance en même temps que lui et dont il est difficile de le séparer.

Préparation par le fluorure d'argent.

Le premier composé fluoré auquel j'ai eu recours pour la préparation du fluorure d'acétyle a été le fluorure d'argent.

J'essayai de faire agir le chlorure d'acétyle sur le fluorure d'argent sec. A froid, aucune réaction ne se manifeste entre ces deux corps. Si l'on porte le mélange à la température d'ébullition du chlorure, il ne se forme pas de chlorure d'argent. Le bromure d'acétyle ne donne pas de meilleurs résultats.

Je tentai alors d'effectuer la réaction en tube scellé. Je chauffai pendant quatre heures à 150° une molécule de chlorure d'acétyle avec une molécule de fluorure d'argent. Après refroidissement, le tube ouvert sous le mercure ne présente

que peu de pression et renferme du liquide. Si l'on chauffe le tube, on recueille une certaine quantité de gaz.

Le bromure d'acétyle fournit dans les mêmes conditions des résultats analogues.

La plus petite quantité d'humidité, telle que celle que développe la destruction du chlorure d'acétyle par la chaleur quand on scelle le tube, suffit pour amorcer une décomposition dans le tube scellé avec formation abondante de fluorure de silicium et d'acide carbonique.

L'action du chlorure d'acétyle, sur le fluorure d'argent, réussit mieux si l'on fait passer très lentement, les vapeurs de chlorure sur une longue colonne de fluorure, enfermée dans un tube d'argent et maintenue à une température voisine de 300°. En réglant convenablement le passage des vapeurs, on obtient un dégagement régulier de fluorure d'acétyle pur qu'on recueille sur le mercure, sec et tiède.

Je préparai ainsi le gaz qui servit à mes premières déterminations et à l'étude du produit à l'état gazeux; mais, lorsque je voulus obtenir des quantités de fluorure d'acétyle plus considérables, je dus chercher un moyen de préparation meilleur au point de vue du rendement.

Préparation par le fluorure d'arsenic.

M. Moissan a indiqué le fluorure d'arsenic comme susceptible de servir à la préparation des fluorures organiques. Je tentai de l'employer à la formation du fluorure d'acétyle.

On obtient, facilement et en grande quantité, le fluorure d'arsenic, en chauffant rapidement, dans une cornue de verre blanc, un mélange intime de fluorure de calcium, d'acide arsénieux et d'acide sulfurique.

Bien que cette préparation soit devenue classique, je crois que certaines précautions, dans les détails, ne sont pas inutiles à mentionner. Il est bon de faire usage de

fluorure de calcium calciné au four Perrot et d'acide arsénieux sec. Il faut employer aussi de l'acide sulfurique bouilli, et en grand excès.

Le fluorure d'arsenic, condensé dans un récipient de plomb, est transvasé rapidement dans un alambic de platine et distillé à 60°-70°; les vapeurs sont condensées dans un tube de platine refroidi à l'aide d'un manchon où circule un courant d'eau glacée; une partie coudée, qui termine ce tube, pénètre dans le col d'une bouteille de platine, au travers d'un bouchon de caoutchouc durci; un deuxième orifice du bouchon met cette bouteille en communication, par un tube métallique, avec un flacon sécheur en plomb. Grâce à ce dispositif, on arrive à préparer du fluorure d'arsenic pur et sec, et en même temps à éviter d'en respirer les vapeurs.

Si l'on ajoute à une petite quantité de fluorure d'arsenic quelques gouttes de chlorure d'acétyle, une vive réaction ne tarde pas à se déclarer, en même temps qu'un dégagement gazeux se produit. Ce gaz est du fluorure d'acétyle chargé de vapeurs de fluorure et de chlorure d'arsenic, et aussi de chlorure d'acétyle.

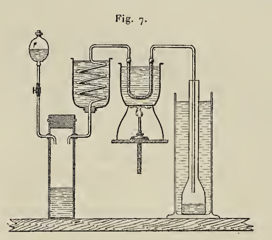
Pour préparer le fluorure d'acétyle au moyen de cette réaction, il faut opérer exclusivement dans le métal. Le cuivre et le plomb conviennent également à la construction de l'appareil. En présence du verre, on n'obtient qu'un produit souillé de fluorure de silicium dont on ne peut priver le gaz que par un lavage rapide; ce qui entraîne à une perte de matière assez grande.

Il faut éviter l'emploi de bouchons de liège sur lesquels le fluorure d'arsenic et aussi le chlorure d'acétyle exercent une action rapide. Le caoutchouc séché à l'étuve à 120° convient assez bien. Le mieux est d'avoir recours à la soudure des diverses parties, ainsi que je l'ai fait dans l'appareil que représente la *fig.* 7.

Cet appareil se compose d'un récipient cylindrique en

cuivre, qui porte deux tubes latéraux de même métal. On y place 100^{gr} environ de chlorure d'acétyle, et l'on ferme l'orifice au moyen d'un bouchon métallique à vis. L'un des tubes latéraux se relève verticalement et est réuni par un tube de caoutchouc à l'extrémité d'un tube à brome, dans lequel on enferme le fluorure d'arsenic. Lorsque le verre est sec,

Fig. 7.



et que le fluorure d'arsenic est préparé avec soin, l'attaque du verre est assez lente pour que l'on n'aie pas à s'en inquiéter pour la durée de l'expérience. Seul le robinet est rapidement hors d'usage, et il est préférable d'employer un robinet de cuivre ou un tube de caoutchouc qu'on écrase à l'aide d'une pince à vis et qui est fixé sur une ampoule de verre. Le second tube latéral se relève également et est soudé à la partie inférieure d'un tube de plomb de 1^{m} environ de longueur et de 3^{mm} à 4^{mm} de diamètre intérieur. Ce tube enroulé en spirale est disposé à l'intérieur d'un manchon et entouré d'eau à 25° environ.

L'extrémité supérieure de ce serpentin est soudée à son tour, à un tube de cuivre disposé en U, rempli de fragments de fluorure d'argent et maintenu dans un bain de nitrates,

chauffé à 300°. Un tube de verre, fixé à l'aide d'un caoutchouc et recourbé se rend sur la cuve à mercure. Il est préférable de recueillir le fluorure d'acétyle à l'état liquide ; dans ce cas, le tube de verre est remplacé par un tube de plomb, qui plonge dans une sorte de matras de cuivre, refroidi par un mélange réfrigérant. On fait tomber par petites portions le fluorure d'arsenic dans le chlorure d'acétyle, qu'un bain d'eau maintient à 30°. Cette précaution a pour but de permettre un dégagement régulier, en empêchant la dissolution du gaz formé dans l'excès de chlorure d'acétyle. Au moment des affusions de fluorure d'arsenic, la chaleur développée par la réaction ferait dégager ce gaz, et produirait l'entraînement des vapeurs de chlorure d'acétyle.

Le fluorure d'arsenic, en présence d'un excès de chlorure d'acétyle, donne lieu à la formation de chlorure d'arsenic et de fluorure d'acétyle, d'après la réaction suivante :

$$3CH^3COCl + ASFl^3 = ASCl^3 + 3CH^3COFl.$$

Dans le serpentin de plomb, la majeure partie du chlorure d'acétyle entraîné, se condense et reflue dans l'appareil. Le tube à fluorure d'argent a pour but de retenir les portions qui n'ont pu se condenser, et de les transformer, comme dans le procédé que j'ai précédemment décrit, en fluorure d'acétyle et chlorure d'argent.

Le fluorure d'acétyle se condense dans le matras de cuivre. On le purifie par distillation, en évitant de dépasser la température de 35°.

Ce procédé fournit de bons rendements, et l'on prépare facilement une assez forte quantité de produit. Toutefois il est assez difficile d'obtenir un corps entièrement privé de chlore et d'arsenic.

Le fluorure d'acétyle est conservé, à l'état liquide, dans le matras de cuivre.

Comme je le montrerai plus loin, l'eau froide n'exerce

qu'une action assez lente sur le fluorure d'acétyle, alors qu'elle décompose immédiatement le chlorure d'acétyle et le fluorure d'arsenic. J'ai réussi à débarrasser le fluorure d'acétyle des impuretés qu'il contenait, en l'agitant rapidement dans un bain d'eau glacée, avec très peu d'eau froide. Après avoir décanté celle-ci, le liquide était séché sur du chlorure de zinc fondu et distillé de nouveau.

Préparation par le fluorure d'antimoine.

Le chlorure d'acétyle réagit à froid sur le fluorure d'antimoine. Ce fluorure est placé dans un petit ballon de verre muni d'un bouchon de caoutchouc à deux trous. L'un d'eux laisse passer l'extrémité d'un tube à brome qui contient le chlorure d'acétyle. L'autre donne passage à la partie inférieure d'un réfrigérant de plomb qu'on refroidit fortement à l'aide d'un mélange réfrigérant. L'autre extrémité du réfrigérant, recourbée, plonge dans un matras refroidi. On a soin d'employer un excès de fluorure d'antimoine, sur celui qu'exigerait l'équation suivante :

$$3\,CH^3\,CO\,Cl + Sb\,Fl^3 = Sb\,Cl^3 + 3\,CH^3\,CO\,Fl,$$

et on règle l'affusion de chlorure d'acétyle de telle sorte que rien ne passe dans le matras.

Le fluorure d'acétyle, mélangé de vapeurs de chlorure d'acétyle, se condense dans le serpentin ascendant et retombe sur le fluorure d'antimoine. Après que tout le chlorure d'acétyle a été employé, on maintient pendant quelque temps le ballon dans un bain d'eau de 35°, pour achever de décomposer tout le chlorure par l'excès de fluorure d'antimoine. On refroidit alors le ballon, on dispose le serpentin en sens inverse, et l'on distille lentement, dans le matras, le fluorure d'acétyle qu'il est bon d'y conserver sur quelques fragments de fluorure d'antimoine.

Préparation par le fluorure de zinc.

Le procédé le plus avantageux, et aussi le plus rapide, consiste à faire réagir le fluorure de zinc sur le chlorure d'acétyle.

Le fluorure de zinc s'obtient très facilement, en saturant l'acide fluorhydrique pur, exempt de silice, par le carbonate de zinc précipité. On termine la réaction au bain-marie, et l'on évapore en présence d'un excès d'acide fluorhydrique. La masse est alors mise à sécher, dans le vide sec, dans une enceinte métallique, à une température croissante qu'on pousse jusqu'à 250°. Le fluorure de zinc, ainsi préparé, est en poudre très fine et parfaitement sèche.

On place dans un matras de verre bien sec 150^{gr} de chlorure d'acétyle, on ferme à l'aide d'un bouchon de caoutchouc séché à l'étuve, on plonge le matras dans un mélange réfrigérant, et, lorsqu'il est bien froid, on y introduit 100^{gr} de fluorure de zinc par portions de 10^{gr} au plus et en ayant soin de boucher après chaque charge. On scelle alors le matras bien refroidi, puis on l'agite en lui laissant reprendre la température ordinaire. On le place dans un bain d'eau qu'on porte graduellement à 50°, en même temps qu'on agite le mélange. Au bout de quelques minutes, la réaction est terminée; il ne reste plus, dans le matras, qu'un mélange de chlorure de zinc et de fluorure d'acétyle. Il suffit de refroidir de nouveau le matras, de l'ouvrir, puis de le mettre en communication avec un réfrigérant descendant, fortement refroidi, et de distiller doucement au bain d'eau tiède. L'extrémité inférieure du réfrigérant pénètre dans le col d'un matras de verre, au fond duquel on a placé une petite quantité de fluorure de zinc. Un bouchon, qui laisse passer le tube du réfrigérant, livre également passage à un deuxième tube recourbé, garni de fragments de chlorure de zinc, afin d'éviter toute

rentrée d'humidité. La distillation terminée, on ferme le matras au moyen d'un bouchon de caoutchouc sec. On a ainsi le fluorure d'acétyle pur. On peut le conserver dans le verre, à la condition d'y éviter l'accès de toute trace d'humidité. La plus légère quantité d'eau suffit, en effet, pour amorcer sa décomposition, et celle-ci continue à se produire, grâce à l'attaque du verre.

Au bout d'un certain temps, on retrouve une grande quantité d'anhydride acétique et de fluosilicates. Pour cette raison, il est préférable de ne pas conserver le fluorure d'acétyle en matras scellé. Le mieux est de le garder dans des bouteilles métalliques fermées par un bouchon de caoutchouc.

Le fluorure d'acétyle qu'on obtient ainsi peut être considéré comme un gaz ou comme un liquide. En effet, il se liquéfie vers 20°. Aussi se prête-t-il également aux réactions en volume, à l'état gazeux, et aux déterminations en poids, à l'état liquide.

Pour fixer la formule de ce corps, nous l'avons soumis à différents modes d'analyse.

Nous les décrirons en détail, à cause des précautions ou modifications particulières que nous avons dû apporter.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Pour doser le carbone et l'hydrogène, nous avons brûlé un poids de fluorure d'acétyle par le mélange d'oxydes de cuivre et de plomb dans le tube de cuivre que nous avons décrit au début de ce Mémoire. L'extrême volatilité de ce corps et la nécessité aussi d'effectuer la combustion dans un tube métallique nous ont conduit à employer la disposition suivante.

Le courant d'oxygène est amené au tube à combustion et réglé au moyen d'un robinet de verre, muni d'un tube de 20^{cm} environ de longueur. Ce tube est réuni au tube

à combustion à l'aide d'un bouchon de liège. Latéralement, on lui a soudé un tube, dans lequel une baguette de verre se meut, au travers d'une bague de caoutchouc. Le fluorure d'acétyle est enfermé dans un petit tube de verre taré, à pointe très effilée. On le scelle avant la pesée, et on l'introduit dans le tube même du robinet, en ayant soin de placer l'extrémité de la pointe en regard du tube latéral. Lorsque les précautions habituelles, pour l'oxydation du tube et de son contenu, ont été prises et que les tubes à eau et acide carbonique sont en place, on ferme le robinet d'oxygène, on fait une légère aspiration à la sortie et l'on brise à l'aide de la baguette latérale l'extrémité de la pointe de l'ampoule.

Lentement le liquide se vaporise et le gaz traverse le tube de cuivre. On règle la vaporisation du fluorure d'acétyle, à l'aide d'un tampon de coton imbibé d'eau froide qu'on place sur le tube de verre. Lorsque tout le liquide a disparu, on ouvre le robinet d'oxygène et l'on termine comme de coutume. Cette méthode permet d'exécuter rapidement un grand nombre de dosages.

Voici les résultats de plusieurs déterminations :

I.	Matière employée	0,511
	CO^2	0,700
	H^2O	0,216
II.	Matière employée	0,601
	CO^2	0,840
	H^2O	0,255
III.	Matière employée	0,474
	CO^2	0,666
	H^2O	0,203

Soit, en centièmes :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	C^2H^3OFl.
C	37,61	38,15	38,34	38,70
H	4,40	4,72	4,76	4,83

Dosage du fluor.

L'action de l'eau sur le fluorure d'acétyle fournit un mélange d'acides fluorhydrique et acétique, d'après l'équation suivante :

$$CH^3COFl + H^2O = CH^3CO^2H + HFL.$$

Si donc, on décompose un poids donné de fluorure d'acétyle en présence d'acétate de chaux, il se forme un précipité de fluorure de calcium et la liqueur ne renferme, outre ce produit, que de l'acétate de chaux et de l'acide acétique. Il est donc inutile d'effectuer une filtration, toujours difficile, du fluorure de calcium gélatineux. Il suffit d'évaporer dans le platine, et de calciner pour rendre le fluorure de calcium facile à laver, et de reprendre la masse par l'acide acétique, pour rendre soluble dans l'eau la partie de la chaux qui n'est pas à l'état de fluorure. Voici la façon d'opérer, qui m'a fourni les meilleurs résultats. Dans un flacon à large goulot, bouché soigneusement à l'émeri, on place une solution de 2^{gr} environ d'acétate de chaux pur dans 20^{cc} d'eau. On pèse, dans un petit tube épais et taré, $0^{gr},5$ à $0^{gr},7$ de fluorure d'acétyle liquide. Bien que le corps bouille à 20°, la pesée se fait très facilement, en vase ouvert. Le tube et son contenu sont jetés immédiatement dans le flacon qu'on bouche rapidement. Après agitation prolongée, on laisse la précipitation s'effectuer, puis on ouvre le flacon. Si la réaction est achevée, il ne doit y avoir aucune pression à l'intérieur.

On verse le contenu du flacon et les eaux de lavage, dans une capsule de platine, on évapore au bain-marie, en ayant soin de rassembler toute la masse solide au fond de la capsule, on calcine et, après refroidissement, on reprend par un excès d'acide acétique au bain-marie. On évapore à sec, jusqu'à ce que toute odeur acétique ait disparu, et le mélange de fluorure de calcium et d'acétate de

chaux est repris par l'eau bouillante, lavé plusieurs fois par décantation, puis sur le filtre.

Le filtre et son contenu sont séchés et incinérés, et le fluorure de calcium est pesé. Les chiffres suivants nous ont été fournis par différents échantillons de fluorure d'acétyle.

I.	Poids et matière	0,676
	Poids $CaFl^2$	0,410
II.	Poids et matière	0,550
	Poids $CaFl^2$	0,341
III.	Poids et matière	0,610
	Poids $CaFl^2$	0,379

Soit, en centièmes :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	C^2H^3OFl.
Fl	29,55	30,22	30,31	30,6

PROPRIÉTÉS.

Le fluorure d'acétyle est gazeux à une température supérieure à 20°, aussi le manie-t-on facilement sur le mercure ; pour opérer avec exactitude, il est bon de maintenir la température de la cuve à 25° ou 26°.

Le fluorure d'acétyle est un gaz incolore et qui ne fume pas à l'air. On peut le conserver sur le mercure, très sec dans le verre, mais une très petite quantité d'humidité le décompose lentement ; après quelques heures, on ne retrouve plus que du fluorure de silicium.

Le fluorure d'acétyle, introduit dans les voies respiratoires, y produit de l'oppression. L'action cependant n'est pas immédiate, la décomposition du gaz en acide fluorhydrique et acide acétique, par l'humidité, ne se produisant que lentement. Le fluorure d'acétyle se liquéfie, sous la pression atmosphérique, vers 20° ; dans l'appareil à liqué-

faction, dont j'ai donné la description, il donne lieu aux observations suivantes :

Températures.	Pressions en millimètres.
à + 20°	750
+ 19	730
+ 16	670
— 23	120
— 55	10

Soumis à un froid de — 60°, il ne se solidifie pas.

Nous n'avons pas déterminé sa densité gazeuse à la température ordinaire à cause du voisinage du point de liquéfaction.

L'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable, l'essence de térébenthine, l'alcool amylique, dissolvent en toute proportion le gaz fluorure d'acétyle. L'eau en dissout environ vingt fois son volume, mais la décomposition s'effectue bientôt.

Le fluorure d'acétyle s'enflamme facilement et brûle avec une flamme bleue, en produisant un mélange de vapeur d'eau, d'acide carbonique et d'acide fluorhydrique. Mélangé d'oxygène, il détone à l'approche d'un corps enflammé, ou sous l'influence de l'étincelle électrique.

Si l'on opère dans l'eudiomètre, on trouve qu'un volume de fluorure d'acétyle consomme en brûlant 2 volumes d'oxygène et produit 2 volumes d'acide carbonique.

Au-dessous de 20° le fluorure d'acétyle se liquéfie, et se présente alors comme un liquide incolore, très mobile et réfringent. Sa densité, prise à 0°, est 1,032; à 15°, elle est 1,002, et à une température voisine du point d'ébullition, elle semble s'abaisser au-dessous de celle de l'eau, et le fluorure d'acétyle gagne la surface de ce liquide. La densité de vapeur a été déterminée d'abord par la méthode de Meyer; elle nous a fourni généralement des nombres trop élevés, pourtant, en opérant sur très peu de liquide, nous sommes arrivé à des résultats plus satisfaisants

(2,18, théorie 2,14) en pesant le liquide dans une petite ampoule scellée, très mince.

Il est préférable d'avoir recours à la méthode de Dumas, qui nous a fourni les chiffres suivants :

Trouvé.			Théorie pour C^2H^3OFl.
I.	II.	III.	
2,174	2,162	2,153	2,142

Le fluorure d'acétyle liquide est miscible à l'alcool, à l'éther. Le chloroforme, l'essence de térébenthine, l'alcool amylique, l'acide acétique cristallisable, le dissolvent également en toute proportion. Il ne se mélange ni à l'eau, ni au sulfure de carbone, qui, cependant, le dissolvent en petite quantité.

Action de l'eau. — L'eau ne décompose pas immédiatement le fluorure d'acétyle, ce qui explique pourquoi ce corps ne fume pas à l'air comme le chlorure d'acétyle. L'acidité de l'eau ne se manifeste qu'après quelques instants ; elle va en augmentant et tout le fluorure finit par disparaître en donnant naissance à un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide acétique, d'après l'équation suivante :

$$CH^2COFl + H^3O = CH^3COOH + HFl.$$

Action des bases. — Les alcalis (potasse ou soude), en solution aqueuse, déterminent cette décomposition très rapidement ; les acides formés se combinent alors à l'alcali, pour former un mélange de fluorure et d'acétate alcalin.

$$CH^3COFl + 2KOH = CH^3COOK + KFl + H^2O.$$

On peut aisément s'assurer de l'exactitude de ce dédoublement, qui est une confirmation des analyses, en titrant l'acidité totale développée par la décomposition du fluorure d'acétyle.

Nous avons opéré de la façon suivante, pour réaliser ce titrage :

Dans un flacon de verre bouché à l'émeri, et à large goulot, on place 10^{cc} d'une liqueur de potasse titrée. On pèse dans un petit tube taré environ $0^{gr},5$ de fluorure d'acétyle liquide, qu'on enferme rapidement dans le flacon. On agite, puis on titre la quantité de potasse demeurée libre au moyen d'une liqueur au $\frac{1}{100}$ d'acide sulfurique. Si l'on exprime ainsi l'acidité totale en acide sulfurique SO^4H^2, on obtient les chiffres suivants :

	Trouvé		Calculé pour
	I.	II.	$C^2H^4O^2 + HFl$.
Acidité pour 100 de C^2H^3OFl exprimée en SO^4H^2........	157,2	157,4	158

La chaux anhydre réagit sur le fluorure d'acétyle gazeux. Introduit dans une éprouvette de gaz, un morceau de chaux récemment calciné absorbe rapidement le fluorure d'acétyle en formant du fluorure de calcium et de l'anhydride acétique, d'après l'équation suivante :

$$2CH^3COFl + CaO = CaFl^2 + C^2H^3O-O-C^2H^3O.$$

Action du gaz ammoniac. — Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans le fluorure d'acétyle liquide, il se forme immédiatement une matière blanche, la température s'élève, et il faut maintenir le vase dans lequel on opère, au milieu d'un bain d'eau froide, pour éviter la vaporisation du fluorure d'acétyle. Bientôt il ne reste plus de liquide et l'on trouve, à la place, une masse blanche, cristalline, dans laquelle le microscope révèle l'existence de deux corps distincts.

Cette matière se dissout facilement et sans résidu dans l'eau ; l'éther n'en dissout qu'une partie. La masse entière, soumise, dans un appareil à épuisement, à l'action de

l'éther bouillant, laisse un résidu que l'eau dissout rapidement et qui est du fluorure d'ammonium. Par évaporation, l'éther abandonne de belles aiguilles ramifiées d'acétamide inodore, qui fondent à 78° et entrent en ébullition vers 215°-220°.

J'ai pensé qu'il était utile d'essayer la réaction en volumes, entre le gaz ammoniac et le fluorure d'acétyle gazeux. Pour faire cette expérience, j'ai opéré avec deux cloches à gaz graduées. Dans l'une, j'ai mis $6^{cc},5$ de fluorure d'acétyle pur, dans l'autre $18^{cc},5$ de gaz ammoniac sec et pur et j'ai fait passer sous le mercure, par petites portions, le gaz ammoniac dans la cloche à fluorure d'acétyle. A chaque addition, le volume diminue et j'ai noté, après chacune d'elles, les volumes des deux gaz. J'ai trouvé les nombres suivants :

C^2H^3OFl.	Contraction C^2H^3OFl combiné.	AzH^3.	Gaz AzH^3 employé.
6,5	»	18,5	»
3,2	$3^{cc},3$	12	6,5
1,3	5,2	8,2	10,3
0,35	6,45	5,1	13,4

En opérant avec un excès de gaz ammoniac, les résultats ont été aussi concordants. Un volume de fluorure d'acétyle se combine avec deux volumes de gaz ammoniac. La réaction doit donc être représentée de la manière suivante :

$$\underbrace{CH^3COFl}_{1\ vol.} + \underbrace{2AzH^3}_{2\ vol.} = \underbrace{CH^3COAzH^2 + AzH^4Fl.}_{Solides.}$$

L'aniline aussi réagit vivement sur le fluorure d'acétyle. Il se forme de l'acide fluorhydrique et de l'acétanilide, que l'on peut faire cristalliser dans l'eau pour la débarrasser de HFl et qui, séchée dans le vide, fond à 115°-116°.

$$CH^3COFl + C^6H^5AzH^2 = C^2H^3OAzHC^6H^5 + HFl.$$

Action des alcools. — L'alcool éthylique dissout le fluorure d'acétyle en toutes proportions, mais les deux corps ne réagissent pas immédiatement. Après un contact de quelques heures en vase clos et en présence d'un excès d'alcool, tout le fluorure d'acétyle est détruit; il s'est formé de l'acide fluorhydrique et de l'éther acétique, que l'on peut aisément séparer par addition d'eau.

La réaction est la suivante :

$$CH^3COFl + C^2H^5OH = CH^3COOC^2H^5 + HFl.$$

L'alcool amylique fournit de même de l'acétate d'amyle.

Action des acétates. — Le fluorure d'acétyle ne réagit que difficilement sur les acétates alcalins, même à 100°. Un mélange de fluorure d'acétyle et d'acétate de soude fondu et pulvérisé a été maintenu pendant quatre heures à 100° en tube scellé. La réaction n'avait porté que sur une faible portion des corps réagissants, il restait encore une grande quantité de fluorure d'acétyle et d'acétate de soude non décomposés. Il s'était formé une petite quantité de fluorure de sodium et d'anhydride acétique, d'après l'équation suivante :

$$CH^3COFl + C^2H^3ONa = NaFl + (C^2H^3O)^2O.$$

L'amalgame de sodium n'agit pas sensiblement, à froid, sur le fluorure d'acétyle pur et sec; il en est de même du sodium métallique. En présence d'acide acétique cristallisable, l'amalgame de sodium fournit une petite quantité d'éther acétique.

Le sodium, porté au rouge sombre, détruit le fluorure d'acétyle. Sur le métal chauffé dans un tube de verre, si l'on fait passer un courant de fluorure d'acétyle, une belle incandescence se produit et le métal se recouvre d'un épais dépôt de charbon, en même temps qu'une petite quantité de liquide se condense dans les parties froides.

Beaucoup moins stable que les éthers fluorhydriques, le fluorure d'acétyle est moins rapidement décomposé par l'eau que ne l'est le chlorure d'acétyle.

Alors que ce dernier, ainsi que l'iodure et le bromure, sont immédiatement détruits, le fluorure d'acétyle peut être lavé à l'eau froide et ne fume pas à l'air. Les alcools et les acétates ont aussi sur lui une action plus lente que sur ces corps analogues.

L'ammoniaque, l'aniline, agissent, au contraire, plus rapidement sur lui que sur le chlorure d'acétyle.

CONCLUSIONS.

Lorsque j'ai commencé ce travail, le rôle du fluor vis-à-vis du carbone était à peu près inconnu. Deux corps seulement, les fluorures de méthyle et d'éthyle, représentaient les fluorures organiques de la série grasse. Je me suis moins attaché à obtenir un grand nombre de composés qu'à préparer et étudier les types des principales fonctions fluorées dans cette série.

En résumé :

1° Pour la préparation des fluorures organiques, j'ai étudié quelques-unes des méthodes qui sont générales pour les chlorures, bromures ou iodures.

J'ai réussi à éthérifier l'acide fluorhydrique et j'ai montré que ce phénomène se produit plus difficilement que pour l'acide chlorhydrique; mais que, en s'opérant sous pression, à une température voisine de 200°, il constitue un mode de préparation des éthers fluorhydriques.

2° J'ai étudié l'action du pentafluorure de phosphore sur l'alcool. La réaction est différente de celle que fournissent les chlorure, bromure et iodure de phosphore; elle donne lieu à la formation de combinaisons fluophosphorées, que les alcalis décomposent pour donner de l'éther oxyde sans fournir d'éther fluorhydrique.

3° J'ai étendu, à un certain nombre de fonctions fluorées, le procédé de préparation par le fluorure d'argent, que M. Moissan a fait connaître pour le fluorure d'éthyle.

4° J'ai fait servir à la préparation des fluorures organiques le fluorure d'arsenic, le fluorure d'antimoine et le fluorure de zinc dont on n'avait pas encore fait emploi dans ce but.

5° Les fluorures de propyle, d'isopropyle, d'allyle, le fluoroforme et le fluorure d'acétyle que j'ai obtenus pour la première fois, et décrits dans ce travail, sont gazeux. J'ai été conduit par cela même à rechercher, pour le dosage du carbone, de l'hydrogène et du fluor, des méthodes appropriées à leur état physique et aussi à la présence de ce dernier élément dans leur molécule.

6° J'ai de même étudié, pour leur liquéfaction, pour la recherche de leurs propriétés, des dispositions expérimentales ou des procédés particuliers. J'ai décrit, pour la détermination de leur densité, une méthode et un appareil qui permettent de faire cette mesure très rapidement, en opérant sur 200^{cc}, 100^{cc} et même 50^{cc} de gaz.

7° Les fluorures que j'ai obtenus sont tous plus stables que les chlorures analogues. Ils n'attaquent le verre qu'au rouge.

8° Ils présentent tous un point d'ébullition inférieur au chlorure qui leur correspond. L'écart qu'ils présentent avec ces derniers est égal, environ, au double de celui qu'on rencontre entre analogues chlorés et bromés, bromés et iodés. Il est voisin de 48° pour ceux qui renferment un seul atome de fluor [1].

9° La présence simultanée de l'oxygène et du fluor, dans la même molécule hydrocarbonée, apporte ici cependant quelque modification.

---

(1) Dans cette progression des températures d'ébullition, il semblerait qu'une place reste vide entre les chlorures et les fluorures.

Le caractère de stabilité du composé, par rapport au chlorure, persiste toujours, mais l'écart du point d'ébullition, avec ce dernier, redevient égal à celui qui sépare le chlorure du bromure. Le fluorure d'acétyle est moins rapidement décomposé par l'eau que ne l'est le chlorure; il bout à 30° au-dessous de celui-ci, et le même écart se retrouve entre le chlorure et le bromure d'acétyle.

Les propriétés physiques de ces fluorures organiques, leurs propriétés chimiques, leur remarquable stabilité surtout, assignent aussi au fluor la place que les beaux travaux de M. Moissan lui ont attribuée déjà dans la classification des corps simples.

Vu et approuvé :

Paris, le 24 novembre 1892.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 novembre 1892.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

GRÉARD.

